

На правах рукописи

Колесников Николай Николаевич

Физико-химические и технологические основы получения кристаллов
халькогенидов металлов, содержащих летучие компоненты

Специальность 05.27.06. – технология и оборудование для произ-
водства полупроводников, материалов и при-
боров электронной техники

Диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук

Черноголовка 2017

Оглавление

<u>Введение</u>	- 5
<u>Глава 1.</u> Экспериментальное исследование свойств расплавов некоторых халькогенидов металлов	- 21
1.1. Свойства расплавов халькогенидов металлов и их значение для разработки технологий выращивания кристаллов из расплава	- 21
1.2. Объемные эффекты кристаллизации некоторых халькогенидов металлов	- 26
1.3. Экспериментальное определение поверхностного натяжения расплавов $A^{II}B^{VI}$. Растворимость аргона в расплавах бинарных II-VI соединений	- 31
1.4. Вязкость расплавов ряда бинарных II-VI соединений	- 40
1.5. Выводы	- 45
<u>Глава 2.</u> Исследование изменения состава в процессах кристаллизации халькогенидов цинка и кадмия	- 46
2.1. Анализ данных о составе кристаллов II-VI соединений, получаемых из расплава	- 46
2.2. Исходные данные для расчета состава и сравнения с ним экспериментальных результатов	- 51
2.3. Изменение состава при вертикальной направленной кристаллизации по Бриджмену, изотермической выдержке расплавов и зонной плавке II-VI соединений	- 58
2.3.1. Вертикальная направленная кристаллизация и изотермическая выдержка расплавов II-VI соединений	- 58
2.3.2. Вертикальная зонная плавка II-VI соединений	- 63
2.4. Выводы	- 76

Глава 3. Проблемы возникновения пор (пузырей) и включений собственных компонентов в кристаллах широкозонных халькогенидов металлов, выращенных из расплава - 77

3.1. Возможные причины образования пор (пузырей) и включений собственных компонентов в кристаллах халькогенидов металлов, выращенных из расплава - 77

3.2. Экспериментальное исследование природы пор (пузырей) в кристаллах некоторых халькогенидов металлов, выращенных из расплава. Получение кристаллов с низким содержанием пор - 83

3.3. Выводы - 111

Глава 4. Взаимодействие халькогенидов металлов с конструкционными материалами и рабочей атмосферой ростовых установок в процессах получения кристаллов - 112

4.1. Влияние конструкционных материалов и состава рабочей атмосферы ростовых установок на свойства кристаллов халькогенидов металлов, выращенных из расплава - 112

4.2. Взаимодействие халькогенидов металлов с углеродистыми материалами - 117

4.3. Особенности распределения примеси железа в кристаллах II-VI соединений, выращенных из расплава, и его связь с составом рабочей атмосферы ростового оборудования - 128

4.4. Выводы - 141

Глава 5. Выращивание кристаллов различных соединений, содержащих летучие компоненты. Основные свойства получаемых материалов. Возможности практического применения кристаллов и изделий из них - 142

5.1. Методы получения кристаллов и наноматериалов некоторых соединений, содержащих летучие компоненты. Анализ данных о свойствах и практическом использовании таких материалов - 142

5.2. Общие сведения об основном оборудовании и методиках выращивания кристаллов и синтеза сырья	- 164
5.3. Выращивание из расплава, основные свойства и применение кристаллов бинарных и тройных II-VI соединений	- 169
5.3.1. Сульфид и селенид цинка	- 169
5.3.2. Теллурид цинка	- 176
5.3.3. Теллурид кадмия	- 179
5.3.4. Сульфид и селенид кадмия	- 181
5.3.5. Смешанные кристаллы II-VI соединений	- 194
5.4. Получение кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в условиях микрогравитации	- 208
5.5. Получение и возможности практического применения нанокристаллов широкозонных II-VI соединений. Нанопорошковая методика получения керамик и свойства изготавливаемых объемных материалов	- 217
5.6. Выращивание из расплава, некоторые свойства и перспективы применения кристаллов бинарных и тройных халькогенидов галлия (II)	- 246
5.7. Другие возможности методов получения кристаллов соединений, содержащих летучие компоненты, из расплава под давлением инертного газа. Ограничения на применимость этих способов и альтернативные методики	- 260
5.7.1. Халькогениды висмута	- 260
5.7.2. Халькогениды свинца	- 264
5.7.3. Халькогениды железа и никеля	- 266
5.7.4. Другие халькогениды. Оксиды и фториды металлов	- 277
5.8. Выводы	- 291
<u>Заключение</u>	- 292
<u>Список сокращений и условных обозначений</u>	- 297
<u>Литература</u>	- 301
<u>Список приложений</u>	- 348
Приложения	- 350

Введение

Исследование свойств и получение кристаллов и наноструктур соединений, содержащих летучие компоненты, является, на сегодняшний день, одной из наиболее сложных научно-исследовательских задач, особенно в случаях, когда представляющие интерес материалы содержат несколько летучих компонентов, являются химически агрессивными, имеют высокие температуры плавления. Развитие методов получения и исследования таких веществ сдерживается и недостатком физико-химических данных, обусловленным трудностями экспериментального изучения свойств этих соединений.

В то же время, именно к числу подобных веществ относятся многие перспективные полупроводниковые и сверхпроводящие материалы. Поэтому взаимосвязанные задачи исследования физико-химических свойств и выращивания кристаллов и наноструктур соединений, содержащих летучие компоненты, являются весьма актуальными.

В качестве основных объектов исследования выбран ряд бинарных и тройных халькогенидов цинка и кадмия (ZnS , CdS , ZnSe , CdSe , ZnTe , CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$), некоторые другие халькогениды металлов (GaS , GaSe , GaTe , $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$, Bi_2S_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , PbS , PbSe , PbTe , FeSe , FeTe , NiS) и некоторые ВТСП фазы, в частности Tl-2201, в системе Tl-Ba-(Ca)-Cu-O.

В настоящее время группа II-VI соединений считается весьма перспективной в качестве полупроводниковых материалов ближайшего будущего, о чем, в частности, свидетельствуют материалы последних международных конференций и симпозиумов [1-9]. Это обусловлено сочетанием у упомянутых веществ физических свойств, позволяющих создавать уникальные приборы оптики, оптоэлектроники, акустоэлектроники, наноэлектроники, лазерной техники, детектирования ионизирующих излучений. В связи с этим публикуется много научных работ, обзоров (см., например, [10-13, 353]), справочников по свойствам бинарных и многокомпонентных материалов на основе II-VI соединений [176, 351-352].

Вместе с тем, многие свойства этих материалов, особенно важные для выращивания кристаллов свойства расплавов, исследованы слабо либо практически неизучены. Это связано с большими трудностями получения (синтеза) и работы с данными веществами, обусловленными высокими температурами плавления, высокими давлениями собственных паров, химической агрессивностью газовой фазы и расплавов, а также их токсичностью. Нехватка данных сдерживает развитие всех технологий получения этих материалов, что, в свою очередь, ограничивает возможности их практического применения.

К моменту начала исследований (1982 г.) уже существовал набор методик получения объемных кристаллов II-VI соединений, например, метод химического осаждения из паровой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD) [14], CVD с использованием металлоорганических соединений (Metalorganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) [15], гидротермальный [16], различные методы выращивания из паровой фазы [17], получение из расплава вертикальной направленной кристаллизацией по способу Бриджмена [13]. Однако, во многих случаях, структура кристаллов была далека от совершенства, свойства оказывались невоспроизводимыми, не была решена задача получения крупных объемных монокристаллов. Зачастую оставалось неясным, какую роль в получаемых результатах играют физико-химические свойства веществ, а какую – конкретная технологическая методика получения. В то же время имеющиеся данные позволяли предположить, что серьезные перспективы развития имеет метод выращивания кристаллов из расплава, пригодный для получения как поликристаллов, так и монокристаллов большого объема, варьирования свойств материалов в широком диапазоне, изготовления слитков различной формы. Возможна была и модификация метода для выращивания кристаллов халькогенидов других металлов. (Что продемонстрировано в данной работе на примерах GaS, GaSe, GaTe, Bi₂S₃, Bi₂Se₃, Bi₂Te₃, PbS, PbSe, PbTe и FeTe). Но именно развитие этого способа сдерживалось сильнее всего из-за практически полного отсутствия информации о свойствах расплавов халькогенидов металлов и невозможности создания модели изменения собствен-

ного состава в процессах выращивания, обусловленной нехваткой экспериментальных данных.

Возникновение и развитие нанoeлектроники, нанотехники, наномеханики потребовало интенсивного исследования свойств и разработки методик получения полупроводниковых наноструктур (наночастиц, нанопроволок, наностержней, нанотрубок), в том числе, на основе II-VI соединений и других халькогенидов металлов. Первоначальные результаты в этой области были получены путем осаждения наночастиц и наностержней из растворов либо лазерным испарением исходного материала (см., например, [21-24]), а первые нанотрубки наблюдали как результат ассоциации наночастиц в растворе. Применение методов прямого выращивания полупроводниковых нанотрубок начиналось с кремния [24] и III-V соединений (например, GaN в [25]). Но, к моменту начала исследований (2000 г.) отсутствовали сведения о выращивании и свойствах полупроводниковых наноструктур (ПНС) из II-VI материалов.

В рамках данной работы, в том числе и на базе выполненных ранее исследований свойств II-VI соединений и других халькогенидов металлов, разработаны методики выращивания нанокристаллов CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, CdSe сублимацией под высоким давлением инертного газа и осаждением из газовой фазы в потоке гелия. Исследован ряд свойств таких наноструктур, а также предложены некоторые варианты их практического применения.

Вскоре после открытия в 1986 г. высокотемпературной сверхпроводимости возник интерес к ВТСП фазам в системе Tl-Ba-Ca-Cu-O [26], содержащей летучий компонент - оксид таллия. Представлялось целесообразным расширить круг исследований, ранее ограничивавшийся главным образом полупроводниковыми материалами, за счет изучения системы Tl-Ba-(Ca)-Cu-O.

На момент начала исследований этой системы (1988 г.) данные о её свойствах практически полностью отсутствовали. Не все ВТСП фазы были обнаружены, не существовало методик получения объемных кристаллов. Поэтому применение накопленного опыта исследования свойств и выращивания кристаллов со-

единений, содержащих летучие компоненты, к совершенно новому объекту представляло особый интерес.

Актуальность данной работы определяется, главным образом, проведенными в ней комплексными исследованиями свойств широкого круга соединений и процессов получения кристаллов этих веществ. Выполненными исследованиями заполняются пробелы в данных о целом ряде свойств практически важных наборов полупроводниковых и сверхпроводящих материалов, а также определяются условия получения из расплава кристаллов с заданными свойствами.

При этом **целью работы** являлась разработка физико-химических и технологических основ получения крупных объемных кристаллов и наноматериалов высокой чистоты, однородных по структуре, собственному и примесному составу, а также управление свойствами кристаллов в процессе выращивания для последующего практического применения исследуемых веществ.

Для реализации названной цели были определены и последовательно решены следующие задачи:

- исследование свойств расплавов II-VI соединений, а именно, объемных эффектов кристаллизации, поверхностного натяжения и вязкости;
- исследование изменения собственного состава в процессах кристаллизации II-VI соединений методами Бриджмена и вертикальной зонной плавки под давлением инертного газа, а также при изотермической выдержке расплава;
- исследование образования, роста и распределения пор (полостей, газовых включений) в кристаллах халькогенидов металлов;
- Изучение взаимодействия халькогенидов металлов с конструкционными материалами и рабочей атмосферой ростовых установок в процессах получения кристаллов;
- сравнение способов получения объемных кристаллов для выбора оптимального с точки зрения поставленных целей;

- разработка методик и аппаратуры для определения свойств расплавов тугоплавких химически агрессивных соединений с высокими давлениями собственных паров над жидкой фазой;
- разработка технологических методик для выращивания кристаллов из расплава и нанокристаллов из газовой фазы;
- разработка методик получения сверхпроводящих кристаллов;
- исследование влияния параметров технологических процессов на свойства объемных кристаллов и наноматериалов, определяющие возможности их практического применения.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН).

Научная новизна работы состоит в том, что в ней впервые

- экспериментально определены для ZnSe, CdSe, ZnS, CdS, ZnTe и CdTe объемные эффекты кристаллизации и зависимости поверхностного натяжения расплавов от давления инертного газа;
- экспериментально определена вязкость расплава ZnSe;
- разработано аналитическое описание изменения собственного состава расплавов II-VI соединений в процессах изотермической выдержки, вертикальной направленной кристаллизации и зонной плавки под давлением инертного газа, что позволило осуществить управление составом и связанными с ним свойствами кристаллов в процессе выращивания;
- показано, что поры (в отдельных случаях – включения одного из компонентов в виде второй фазы) в кристаллах II-VI соединений образованы, в основном, путем захвата из расплава пузырьков, заполненных парами (в отдельных случаях – расплавами) собственных компонентов (A^{II} или B^{VI}), при этом исследовано содержание и распределение пор (включений) в кристаллах, предложены способы получения кристаллов с низким содержанием пор;

- разработаны технологические методики выращивания из расплава кристаллов II-VI соединений в форме лент, в том числе, ориентированных монокристаллических пластин (для CdSe и CdS);
- Разработаны методики выращивания монокристаллов халькогенидов галлия (GaS, GaSe, GaTe, GaSe_{1-x}S_x) зонной плавкой под давлением инертного газа, создан способ получения объемных монокристаллов теллурида галлия (II) гексагональной модификации;
- Предложена технологическая методика получения кристаллов теллурида цинка-кадмия в условиях микрогравитации, разработаны конструкции контейнеров для реализации указанных процессов в бортовых печах «Полизон» и «Полизон-2» космических аппаратов серии «Фотон-М»;
- Изучены свойства Cd_{1-x}Zn_xTe, выращенного в условиях микрогравитации и наземной отработки космических экспериментов, проведено сравнение характеристик этих материалов со свойствами аналогов, полученных на Земле;
- Предложены методики прямого выращивания нанокристаллов Cd_{1-x}Zn_xTe, ZnSe_{1-x}Te_x, CdTe и CdSe;
- Разработаны способы получения плотных керамических материалов из нанопорошков Cd_{1-x}Zn_xTe, CdTe и ZnSe_{1-x}Te_x, по ряду свойств не уступающих, а по некоторым характеристикам и превосходящих кристаллические аналоги;
- обнаружена ВТСП фаза Tl_{1,85}Ba_{2-y}Ca_yCu_{1,15}O₆ (y≈0,02), имеющая критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние 110 К и структуру, аналогичную структуре фазы Tl-(2201) в системе Tl-Ba-(Ca)-Cu-O;
- Разработаны методики выращивания монокристаллов ВТСП фаз Tl-(1212), Tl-(2212) и Tl-(2201) в системе Tl-Ba-(Ca)-Cu-O;
- Показано, что критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) фазы Tl-2201 может меняться в интервале 0-95 К в зависимости от содержания кислорода. Разработана методика выращивания монокристаллов Tl-(2201) с заданной T_c .

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Новые данные о свойствах II-VI соединений (объемные эффекты кристаллизации, поверхностное натяжение и вязкость расплавов), необходимые для выращивания кристаллов.
2. Методики и оригинальное оборудование для экспериментального определения поверхностного натяжения и вязкости химически агрессивных расплавов тугоплавких веществ с высокими давлениями собственных паров над жидкой фазой.
3. Экспериментальное подтверждение формирования пор (в отдельных случаях – включений одного из компонентов в виде второй фазы) в кристаллах халькогенидов цинка и кадмия, выращенных из расплава, за счет захвата из расплава пузырьков, заполненных парами (в отдельных случаях – расплавами) собственных компонентов.
4. Способ выращивания кристаллов II-VI соединений в форме цилиндров или лент вертикальной зонной плавкой под давлением инертного газа, включая аналитическое описание изменения собственного состава расплава и кристаллов в ходе процесса.
5. Способ реализации на большей части кристаллов II-VI соединений постоянного и низкого содержания пор (в отдельных случаях – включений одного из компонентов в виде второй фазы).
6. Вывод, что при современном уровне развития технологий получения сырья, производства конструкционных материалов и выращивания кристаллов можно получать слитки II-VI соединений, пригодные по своим свойствам для широкого набора специальных применений, в том числе, для целей ИК и ТГц техники, нелинейной оптики, детектирования ионизирующих излучений.
7. Способ получения кристаллов теллурида галлия (II) гексагональной модификации и новые данные о свойствах бинарных и тройных халькогенидов галлия, в первую очередь, GaSe и GaTe.
8. Конструкция технологических узлов для выращивания кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в условиях микрогравитации.

9. Результаты исследования оптических, электрических и структурных свойств кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, выращенных в условиях микрогравитации.
10. Способы прямого выращивания нанокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, CdTe , $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ и CdSe из газовой фазы.
11. Способы получения плотных керамик $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, CdTe и $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, по ряду свойств не уступающих, а по некоторым характеристикам и превосходящих кристаллические аналоги, холодным прессованием соответствующих нанопорошков.
12. Новое ВТСП соединение $\text{Tl}_{1,85}\text{Ba}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_{1,15}\text{O}_6$ ($y \approx 0,02$) с $T_c = 110$ К.
13. Способ выращивания из расплава монокристаллов ВТСП фаз $\text{Tl}-(1212)$, $\text{Tl}-(2212)$ и $\text{Tl}-(2201)$ в системе Tl-Ba (Ca)-Cu-O .
14. Методика управления T_c монокристаллов $\text{Tl}-(2201)$ в процессе выращивания.

Практическая значимость диссертационной работы определяется тем, что полученные результаты

- позволили разработать набор технологических методик получения кристаллов халькогенидов металлов, предназначенных для широкого ряда применений в промышленности и научных исследованиях;
- заложили основу дальнейшего развития технологии выращивания кристаллов халькогенидов металлов из расплава;
- создали научно-технический задел для развития технологии получения крупногабаритных кристаллов халькогенидов металлов в условиях микрогравитации;
- определили новое направление получения объемных материалов на основе халькогенидов металлов путем холодного прессования нанопорошков;
- позволили разработать методики получения монокристаллов ВТСП фаз в системе Tl-Ba-(Ca)-Cu-O .

Разработанные методики и аппаратура, в частности, позволяют применять полученные материалы и выращенные кристаллы в качестве:

- проходной, выводящей, фокусирующей, светоделительной и фильтрующей оптики инфракрасного (ИК) диапазона;

- оптических преобразователей частоты ИК и ТГц диапазонов;
- твердотельных элементов приборов управления световым потоком;
- пассивных модуляторов (насыщаемых абсорберов) для импульсных лазеров ближнего ИК диапазона;
- твердотельных элементов сцинтилляционных и полупроводниковых детекторов ионизирующих излучений;
- подложек для выращивания кристаллов и пленок из газовой фазы.

Апробация результатов исследований: Результаты работы докладывались на 50 международных и национальных конференциях, включая V Всесоюзное совещание «Физика и техническое применение полупроводников A^2B^6 », Вильнюс, 1-2 декабря 1983 г. [27]; III Всесоюзное совещание «Состояние и перспективы развития методов получения монокристаллов», Харьков, 3-4 октября 1985 г. [28-29]; III Всесоюзное совещание «Физика и технология широкозонных полупроводников», Махачкала, 1986 г. [30-31]; 7 Всесоюзную конференцию по росту кристаллов, Москва, 14-19 ноября 1988 г. [32-33]; III Всесоюзную конференцию по высокотемпературной сверхпроводимости, Киев, 1989 г. [34]; 7th World ceramic congress, Trieste, June 28-30, 1990 [35]; International conference “Materials and mechanisms of superconductivity of high-temperature superconductors, Kanazava, 1991 [36]; 8 Всесоюзную конференцию по росту кристаллов, Харьков, 1992 г. [37]; IEEE Nuclear science symposium, November, 1996 [38]; SPIE conference “Hard X-Ray and Gamma Ray Detector Physics, Optics and Applications”, 1997 [39]; SPIE conference “Hard X-ray and Gamma Ray Detector Physics and Applications”, 1998 [40]; SPIE conference “X-ray and gamma-ray detectors and applications”, 2002 [41]; VI Российскую конференцию по физике полупроводников, Санкт-Петербург, 2003 г. [42]; I Всероссийскую конференцию по наноматериалам, Москва, 16-17 декабря 2004 г. [43]; SPIE conference “Hard x-ray and gamma-ray detector physics VII”, San Diego, August 1-3, 2005 [44]; 8 международный симпозиум «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах», Сочи, 2005 г. [45]; IV российско-японский семинар «Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и

нанoeлектроники», Астрахань, 2006 г. [46-47]; IV международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов», Черноголовка, 2006 г. [48]; 9-й международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», Лоо, 19-23 сентября 2006 г. [49]; Международный форум «Инновационные технологии и системы», Минск, 26-30 сентября 2006 г. [50]; Deformation and fracture of materials – DFM2006, Moscow, 2006 г. [51]; SPIE conference “Hard x-ray and gamma-ray detector physics X”, 2007 г. [76]; XVII Петербургские чтения по проблемам прочности, 2007 г. [52]; 10-й международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», Лоо, 12-17 сентября 2007 г. [53]; Second International Conference “Deformation and fracture of materials and nanomaterials – DFMN2007” [54], XLVII международную конференцию «Актуальные проблемы прочности», Н. Новгород, 1-5 июля 2008 г. [55]; V международную конференцию «Фазовые превращения и прочность кристаллов», 2008 г. [56]; VII международную научную конференцию «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Волгоград, 2009 г. [57-58]; 15th International conference on the strength of materials, 2009 г. [59]; III International Conference “Deformation and Fracture of Materials and Nanomaterials”, 2009 г. [60]; VI международную конференцию «Фазовые превращения и прочность кристаллов», 2010 г. [61]; VIII международную конференцию «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Алматы, 9-10 июня 2011 г. [62]; 51-ю международную конференцию «Актуальные проблемы прочности», Харьков, 16-20 мая 2011 г. [63]; XX Петербургские чтения по проблемам прочности, 10-12 апреля 2012 г. [64]; VII международную конференцию «Фазовые превращения и прочность кристаллов», Черноголовка, 30 октября – 2 ноября 2012 г. [65]; XXXVI совещание по физике низких температур, СПб, 2-6 июля 2012 г. [66], 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Warsaw, August 11-17, 2013 г. [67]; V-ю международную конференцию "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов", Москва, 26-29 ноября 2013 г. [68]; XI международную конференцию «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Курск, 13-14

мая 2014 г. [70]; 32nd International conference on the physics of semiconductors, Austin, August 10-15, 2014 [69]; Collaborative Conference on Crystal Growth (3 CG), Phuket, Thailand, November 4-7, 2014 г. [72]; XII International science conference «Advanced technologies, equipment and analytical systems for materials and nanomaterials», May 20-23, 2015 г. [73]; Fifth European conference on crystal growth, Bologna, September 9-11, 2015 г. [74]; 65th International Astronautical Congress, Toronto, 29.09-3.10.2014 г. [71]; 5th International Conference “Deformation and fracture of materials and nanomaterials” (DFMN-2015), Москва, 10-13 ноября 2015 г. [75]; Пятый международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы, Нальчик, 16-21 сентября 2015 г. [77]; LVII Международную конференцию «Актуальные проблемы прочности», Севастополь, 24-27 мая 2016 г. [464-465]; XV International conference on intergranular and interphase boundaries in materials, Moscow, May 23-27, 2016 [466]; XIII международную конференцию «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Курск, 24-26 мая 2016 [467].

Результаты, представленные в данной работе, были отмечены (Приложение Е):

- Дипломом Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам – за высокий уровень разработки «Универсальная технология выращивания кристаллов II-VI соединений», 2005 г.;

- Бронзовой медалью V Московского международного салона инноваций и инвестиций - за разработку «Универсальная технология выращивания кристаллов II-VI соединений», Москва, ВВЦ, 15-18 февраля 2005 г.;

- Серебряной медалью VIII международного салона промышленной собственности – за разработку «Кристаллы широкозонных соединений $A^{II}B^{VI}$ для инфракрасной техники и оптоэлектроники», 2005 г.;

- Дипломом с медалью 3-й международной специализированной выставки «Лаборатория-2005» - за монокристаллы теллурида цинка для систем бесконтактного досмотра грузов и пассажиров, 2005 г.;
- Дипломом международной выставки “Ideen – Erfindungen – Neuheiten” – за разработку “Universelle Technologie der Züchtung der Kristalle der Verbindungen A^{II}B^{VI}”, Нюрнберг, 5 ноября 2005 г.;
- Медалью VII международного форума «Высокие технологии XXI века» - за творческий вклад в разработку нанопорошковой технологии получения объемных материалов на основе II-VI соединений, Москва, "Экспоцентр", 24-27 апреля 2006 г.;
- Дипломом Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам – за разработку «Нанопорошковая технология получения объемных материалов на основе соединений A^{II}B^{VI}», 2007 г.;
- Дипломом Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам в номинации "100 лучших изобретений России" за способ получения наностержней селенида кадмия (патент РФ № 2334836), 2009 г.;
- Золотой медалью XII Международного салона промышленной собственности – за разработку «Нанотрубки сульфида цинка, армированные углеродными нановолокнами», 2009 г.;
- Золотой медалью IX Московского международного салона инноваций и инвестиций - за разработку «Нанотрубки сульфида цинка, армированные углеродными нановолокнами», Москва. ВВЦ, 2009 г.;
- Почетным знаком серебряная статуэтка «Святой Георгий» 11-го международного форума «Высокие технологии XXI века» в рамках конкурса «Высокие технологии – основа модернизации экономики и развития промышленности» - за проект «Наноматериалы на основе халькогенидов металлов для инфракрасной техники, оптоэлектроники и детекторов ионизирующих излучений», Москва, ЦВК «Экспоцентр», 19-22 апреля 2010 г.;
- Серебряной медалью XIV Московского международного салона изобретений и инновационных технологий – за разработку «Термочувствительный

нейтральный светофильтр для инфракрасных лазерных систем», Москва, КВЦ «Сокольники», 2011 г.;

- Дипломом ВВЦ – за проект «Кристаллы халькогенидов металлов для нелинейной оптики», представленный на IX Международном форуме «Оптические системы и технологии – Optics-Expo 2013», 2013 г.;

Исследования, представленные в данной работе, поддерживались полученными на конкурсной основе проектами:

International Science Foundation (REQ00 – 1994 г., REQ300 – 1995 г.), Sandia National Laboratories (AN-8797, 1995 г.), Программы содействия грантам АФГИР (REO-11112-SNL – 2000-2001 гг., RP0-10223-MO-02-BNL, 2002 г., RP0-10223-MO-02-BNL-mod.01 – 2006-2008 гг., RUP1-1642-CG-06 – 2006 г.), Российского фонда фундаментальных исследований (00-02-04021 – 2000 г., 06-02-16111 – 2006-2007 гг., 11-02-92480 – 2011 г.), Программы Президиума РАН «Нейтринная физика» (2007 г.), Программы Президиума РАН «Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред» (2005-2009 гг.), Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002-2006 годы (2005-2006 гг.), Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (2007-2008 гг.), Программы ОФН РАН «Физика новых материалов и структур» (2003 – 2016 гг.).

По тематике диссертации успешно выполнен ряд опытно-конструкторских работ (ОКР) по заказу филиала ФГУП «Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры» – НИИ стартовых комплексов им. В. П. Бармина (Приложение Л): «Наземная отработка (первый этап) космических экспериментов «ВАМПИР» и «Фуллерен» (договор № 798-09), 2009 г.; «Разработка и изготовление ампул с исходным материалом для проведения ресурсных испытаний НА МЭП-01» (договоры №№ 890-10, 943-11), 2010 – 2011 гг.; «Проведение совместных экспериментов на аппаратуре ПОЛИЗОН-2 в ходе полета на КА «ФОТОН-М»

№4» (договор № 962-12, № госрегистрации 01201357894), 2012-2014 г.; «Подготовка летных экспериментов по выращиванию кристаллов КЦТ и GaSe, и по определению коэффициентов диффузии Si в жидком Ge» (договор № 963-12, № госрегистрации 01201266721), 2012-2014 г.; «Разработка предложений в долгосрочную и этапную программы фундаментальных и научно-прикладных исследований и экспериментов по отработке опытно-промышленных технологий получения полупроводниковых материалов в космосе» (договор № 1037-13, № госрегистрации 01201376178), 2013 г.; «Наземная отработка космических экспериментов «ВАМПИР» и «Фуллерен» на опытном образце НА «МЭП-01» (договор № 1082-14, № госрегистрации АААА-А16-116040410152-5), 2014 – 2016 г.

Также выполнен ряд научно-исследовательских работ (НИР) по заказу филиала ФГУП «Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры» - НИИ стартовых комплексов им. В. П. Бармина: «Исследования структуры, однородности состава и физических свойств полупроводниковых кристаллов, выращенных на установке «Полизон-М» при проведении совместных российско-европейских экспериментов в ходе полета КА «Фотон-М» №3 и выращенных на Земле в послеполетном эксперименте» (договор № 781-08), 2008 г.; «Проведение исследований структуры, однородности состава и физических свойств полупроводниковых кристаллов, выращенных на КА «Фотон-М» №3. Сравнительный анализ свойств полетных и наземных кристаллов» (договор 811-09), 2009 г.

В ходе выполнения работы осуществлен большой объем поставок изделий из кристаллов халькогенидов металлов (Приложения 3, И, К) по заказам ряда российских и зарубежных компаний («Deposition Science Inc.», США, контракты 82-99-2 и 84-99-2, 1999 г.; «Rensselaer Polytechnic Inst.», США, контракт 120-01-2, 2001 г.; «MEDECO», США, контакты 105-00-2 и 6-02-2, 2000-2002 гг.; «ENECO», США, контракты 114-01-2 и 121-01-2, 2001 г.; «Semiconductor wafer Inc.», Тайвань, контракты 5-03-20 и 9-03-20, 2003 г.; «ITE Compound Semiconductor Corporation», Тайвань, контакт 8-04-20, 2004 г.; «Englander», Израиль, контракты 16-02-12 и 10-05-12, 2002-2005 гг.; «Santech», Япония, контракты 1-04-23, 3-04-23 и 12-05-23, 2004-2005 гг.; «First Solar», США, контракт 20-05-2, 2005 г.; «General Electric»,

США, контракт 6-05-2, 2005 г.; «SPI Supplies», США, контракты 108-00-2, 113-01-2, 125-01-2, 9-02-2, 13-02-2, 3-05-2 и 7-06-2, 2000-2006 гг.; «EKSPLA», Литва, контракты 9-04-29, 8-06-29 и 6-07-29, 2004-2007 гг.; «Эпитекс», РФ, договоры 792-08, 1032-13Н, 2008-2013 гг.; «Макрооптика», РФ, договор 1035-13Н, 2013 г.; «Миракрис», РФ, договор 1061-14Н, 2014-2016 гг. и другие).

Достоверность результатов исследования подтверждается как апробацией работы, так и обширными экспериментальными данными, полученными с использованием комплекса дополняющих друг друга современных физико-химических методов исследования и опубликованными в 56 статьях в научных журналах. Результаты в части разработки методик выращивания кристаллов халькогенидов металлов достигнуты путем проведения свыше 6000 процессов на 8 ростовых установках, а в части получения монокристаллов ВТСП фаз в системе Тl-Ва-Са-Сu-О основываются на данных 740 экспериментов. Оригинальное оборудование, созданное в ходе проведения исследований, защищено 6 патентами. На разработанные способы получения материалов выдано 10 патентов на изобретения. Еще 2 патентами защищены новые материалы.

Исследования выполнены в лаборатории физико-химических основ кристаллизации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН) (Приложение Ж).

Публикации: по материалам диссертации опубликовано 57 научных работы [78-130, 468-471], в том числе 1 монография [103] и 56 статей в национальных и международных рецензируемых научных журналах [78-102, 104-130, 468-471], получено 17 авторских свидетельств СССР и патентов РФ на изобретения [131-144, 146-148] и 1 патент РФ на полезную модель [145]. Результаты также отражены в 55 тезисах докладов [27-77, 464-467], представленных на 50 национальных и

международных научных конференциях, и содержатся в отчетах о выполнении упомянутых выше проектов и договоров на выполнение НИР и ОКР.

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты работы, выполненной с 1982 по 2016 год автором самостоятельно или совместно с сотрудниками лаборатории физико-химических основ кристаллизации ИФТТ РАН, а также аспирантами, защитившими под руководством автора кандидатские диссертации. Часть данных о свойствах кристаллов халькогенидов металлов получена в сотрудничестве с исследователями других лабораторий ИФТТ РАН, а также с коллегами из Института кристаллографии РАН, Sandia National Laboratories (США), Carnegie Mellon University (США), Brookhaven National Laboratory (США), Филиала ФГУП ЦЭНКИ – НИИ стартовых комплексов им. Бармина, Института физики металлов УРО РАН. Некоторые характеристики высокотемпературных сверхпроводников изучены совместно с научными сотрудниками других лабораторий ИФТТ РАН, а также с исследователями из University of Manchester (Великобритания), Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (Германия), Laboratoire Léon Brillouin (Франция), University of Groningen (Нидерланды), Физического института им. Лебедева РАН, McMaster University (Канада), Stanford University (США), Iowa State University (США).

Структура и объем работы: диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа содержит 388 страниц текста (включая список литературы и приложения), 171 рисунок и 21 таблицу. Список литературы включает 471 наименование. Обзор научной литературы представлен по главам.

Глава 1. Экспериментальное исследование свойств расплавов некоторых халькогенидов металлов

1.1. Свойства расплавов халькогенидов металлов и их значение для разработки технологий выращивания кристаллов из расплава

Данные о свойствах расплавов – важная информация, необходимая для разработки процессов выращивания кристаллов из жидкой фазы. Основным интересом представляют сведения о температуре плавления материала, поверхностном натяжении жидкой фазы, ее вязкости, величине объемного эффекта кристаллизации. Исследованиям свойств расплавов в целом посвящено множество статей; полученные данные входят в справочники и научную литературу (например, [295-297]). Но к моменту начала работ (1982 г.) нужные характеристики для халькогенидов металлов в значительной степени отсутствовали, что объясняется сложностью их экспериментального определения. Некоторые из этих веществ достаточно тугоплавки, для большинства температуры плавления (T_m) находятся в интервале 1000 – 2100 К (см. Таблицу 1). При этом многие из них, особенно II-VI соединения, имеют высокие давления собственных паров над жидкой фазой (см. Таблицу 1) и склонны к диссоциации паров. Газообразные халькогениды металлов и продукты их диссоциации часто химически агрессивны. Экспериментальные исследования в ряде случаев дополнительно осложняются отклонениями собственного состава расплавов от стехиометрии при изотермической выдержке, и соответственно, обогащением жидкой фазы одним из компонентов (см., например, [149]), что существенно влияет на наблюдаемые величины T_m и другие свойства расплавов. Развитие инфракрасной техники уже в конце 60-х – начале 70-х годов прошлого века требовало качественных кристаллов ряда халькогенидов металлов. Методы выращивания из расплава развивались быстро, особенно для соединений, имевших достаточно массовое практическое или предполагаемое применение, та-

ких как ZnSe [150-152] и CdTe [153-155]; постепенно расширялся ряд выращиваемых халькогенидов металлов, особенно за счет II-VI соединений – CdSe [156], CdS [157-158], твердых растворов $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$, например, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ [159], $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ [160] и других. Соответственно росла и потребность в данных о свойствах расплавов для развития соответствующих технологий.

К началу 80-х годов для широкозонных $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ были уже известны температуры плавления (см. Таблицу 1). Следует отметить, что для наиболее тугоплавкого соединения – ZnS – в литературе приводились значения от 1973 К до 2103 К, то есть фактически она не была определена. Величины T_m для остальных бинарных II-VI соединений также имели значительные разбросы (см. Таблицу 1).

Похожая картина наблюдалась и для более легкоплавких халькогенидов металлов, например, для GaSe в литературе приводились значения T_m от 1210 до 1233 К [188].

Плотности расплавов и их температурные зависимости были исследованы достаточно полно, во всяком случае, они уже были известны для халькогенидов висмута, свинца, олова и для теллурида галлия [295, с. 220]. Но для халькогенидов кадмия и цинка данные отсутствовали, за исключением CdTe ($5,69 \text{ г/см}^3$ [161]). Соответственно, неизвестны были и объемные эффекты кристаллизации (кроме CdTe, см. [161] и Таблицу 3). Для остальных бинарных II-VI соединений экспериментальные данные были впервые получены автором с коллегами [79, 33]; данные для CdTe также были уточнены в [33, 78]. Результаты позднее были экспериментально проверены М.П. Кулаковым в работе [185]. В 1992 г. автором, в соавторстве с М.П. Кулаковым и Ю.Н. Ивановым, опубликованы сводные данные по объемным эффектам кристаллизации бинарных $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ с оценкой воспроизводимости и погрешности измерений [78].

Сведения о поверхностном натяжении расплавов халькогенидов металлов практически отсутствовали, хотя были необходимы, особенно в части поверхностного натяжения на границе расплав – инертный газ. Последнее было обусловлено развитием методов роста кристаллов из расплава под давлением инертного газа, чаще всего аргона (см., например, [159]). Первые экспериментальные

данные о поверхностном натяжении и его зависимости от давления Ar были получены для расплава ZnSe автором этой диссертации в 1986 г. сталагмометрическим методом [30, 80]. В 1989 г. Z.Q. Wang и D. Stroud рассчитали поверхностное натяжение CdTe теоретически (220 мН/м для стехиометрического состава) и отметили возможность значительного изменения поверхностных свойств при обогащении расплава одним из компонентов [187]. Несколько позже, в 1990 г., W. R. Wilcox с соавторами [182] предпринял попытку измерения поверхностного натяжения CdTe и его температурной зависимости методом лежащей капли, однако разброс данных при каждой из выбранных температур был ≥ 20 мН/м, вероятно, вследствие испарения CdTe с поверхности расплава. В 1992 г., в нашей статье [78], впервые были опубликованы экспериментальные данные о поверхностном натяжении и его зависимости от давления Ar для расплавов ZnS, CdS и CdSe, полученные сталагмометрически. Там же приведены аналогичные сведения для расплава теллурида кадмия, причем значение поверхностного натяжения расплава CdTe вблизи T_m оказалось существенно, почти на 40 мН/м, выше максимального значения ≈ 190 мН/м, сообщенного в [182]. Последнее обстоятельство очевидно связано с обогащением испаряющейся капли в эксперименте [182] теллуром, имеющим поверхностное натяжение 179 мН/м (при 1203 К, [186]). Это еще раз подчеркивает важность работы с расплавами, имеющими собственный состав, близкий к стехиометрическому.

Что касается данных о вязкости жидкой фазы, то к моменту начала исследований, из ряда II-VI соединений они имелись только для CdTe и ZnTe [295, с. 228]. Причем указанные значения (см. Таблицу 6) вероятно были несколько занижены из-за нестехиометричности расплава, что подтверждается пониженными значениями температур плавления, полученными авторами [295] в параллельных экспериментах. В более поздней работе [232], путем измерения вязкости методом вращающегося тигля, было показано, что отклонение состава расплава CdTe от стехиометрии сильно изменяет значения вязкости. Так, для загрузки, содержащей избыток Cd в $2 \cdot 10^{19}$ см⁻³, измеренное значение вблизи T_m составило $\approx 3,5 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², а при избытке Te в $2 \cdot 10^{19}$ см⁻³ – приблизительно $\approx 7 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м². При этом

Таблица 1

Температуры плавления (T_m) и давления собственных паров (P^0) над расплавами II-VI соединений при этих температурах.

A ^{II} B ^{VI}	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CdTe
T_m , К	1973 [162, 163]	1799 [296]	1573 [164]	1643 [163]	1537 [296]	1323 [169]
	1991 [296]	1788 [164, 163]	1578 [296]	1678 [296, 168]	1513 [163]	1363 [169]
	2103 [162, 164]	1798 [166]	1563 [163]	1748 [164]		1365 [167]
	2038±5 * [34]		1511 [167]			1371 [296]
P^0 , МПа	0, 19 [163, 167]	0,053 [162]	0,064 [167]	0,15 [163]	0,027 [163]	0,023 [170]
	0,28 [165]	0, 054 [163]	0,068 [163]	0,20 [158]	0,042 [167]	0,023 [167]
	0, 37 [162]	0,11 [165]	0,19 [164]	0,22 [165]	0,055 [165]	
		0,13 [200]		0,38 [167]		
		0,18 [214]		0,25 [199]		

а) * - данные автора диссертационной работы;

б) Шрифтом выделены значения T_m , достоверность которых подтверждена в разных источниках и/или при выращивании кристаллов из расплава в рамках диссертационной работы.

сами измеренные величины, видимо, несколько завышены из-за значительных осцилляций вязкости, наблюдавшихся в [232].

Для более легкоплавких соединений вязкости расплавов были изучены лучше, в частности, они были известны для халькогенидов свинца и висмута, а также для GaTe и SnTe [295, с. 228-230].

Методики экспериментального исследования свойств расплавов неорганических веществ и аппаратура для их реализации были разработаны достаточно хорошо [295, 297], однако, учитывая уже отмечавшиеся сложности экспериментов со многими халькогенидами металлов, возможности применения большинства известных технических решений были ограничены.

Таким образом, к моменту начала исследований значительная часть данных о свойствах расплавов отсутствовала.

В тоже время знание этих характеристик, в первую очередь объемных эффектов кристаллизации, поверхностного натяжения и вязкости, необходимо для разработки технологий выращивания кристаллов из расплава, в частности, для:

- оценки растворимости газов в расплавах II-VI соединений [171];
- определения (вычисления) плотности расплавов;
- рассмотрения образования, роста и распределения газовых включений в расплаве и захвата их растущим кристаллом [172];
- анализа движения и распределения жидких и твердых включений в расплаве и захвата их кристаллом [173],

а также при решении ряда других технологических задач.

В данной работе экспериментально определены свойства расплавов, необходимые для развития технологии получения кристаллов некоторых халькогенидов металлов. Это объемные эффекты кристаллизации, позволяющие также оценить плотности и молярные объемы расплавов, поверхностное натяжение на границе расплав–аргон и динамическая вязкость. Также уточнена температура плавления сульфида цинка. Полученные результаты опубликованы в [30, 33, 78-81, 131-132, 145, 469].

1.2. Объемные эффекты кристаллизации некоторых халькогенидов металлов

Объемные эффекты кристаллизации исследовали экспериментально для бинарных халькогенидов цинка и кадмия, а также для селенида галлия (II); эти соединения входят в число основных объектов исследования в диссертационной работе.

При определении объемных эффектов кристаллизации необходима информация о температурах плавления соединений. Для ZnSe, ZnTe, CdSe, CdS и CdTe такие сведения имелись в литературе (см. табл. 1). В целом, данные характеризовались значительными разбросами значений, но к моменту начала работ температуры плавления уже были уточнены либо с применением дифференциального термического анализа (ДТА), как, например для ZnSe в [166], и/или при выращивании кристаллов из расплава. Эти значения выделены шрифтом в Таблице 1.

Для GaSe за температуру плавления принято значение 1269 ± 5 К, определенное в данной работе методом ДТА на дериватографе 3434-С и совпадающее с наблюдаемым при выращивании кристаллов из расплава.

Температуру плавления ZnS уточняли экспериментально с использованием компрессионной печи для выращивания кристаллов, рассчитанной на рабочую температуру до 2300 К, и давление инертного газа до 15 МПа (более подробное описание оборудования дано в разделе 5.2. главы 5). Измерения проводили однократным методом Курнакова [174]. Сульфид цинка, при высоких температурах, взаимодействует практически со всеми известными материалами, включая благородные металлы. Наиболее стойким к воздействию жидкого и газообразного ZnS можно считать графит (данные о взаимодействии халькогенидов металлов с углеродными материалами представлены в главе 4). Поэтому загрузку сульфида цинка (ЕТО.035.012 ТУ) помещали в тигель из графита МГ-осч-7-3. Особую сложность представляло измерение температуры в объеме ZnS. Для этой цели автором с сотрудниками был разработан специальный датчик температуры распла-

ва, защищенный патентом РФ на изобретение [132], в котором термопара (в случае работы с ZnS - вольфрам-рениевая ВР-5/ВР-20) находится в графитовом чехле из МГ-осч-7-3. Для предотвращения разрушения спая химически агрессивными парами ZnS, для которых графит частично проницаем (см. главу 2), чехол с размещенной в нем термопарой заполняли порошком окиси алюминия марки «ч» (ТУ 6-09-426-75), который затем спекали. Такой датчик может работать в расплаве ZnS в течение нескольких часов.

Термо-э.д.с. регистрировали самопишущим потенциометром КСПП 4-004 ГОСТ 7164-78 с точностью $\pm 0,25$ %. Температура плавления ZnS, определенная под давлением аргона $6,0 \pm 0,2$ МПа, составляет 2033 ± 5 К. (Температуры плавления соединений $A^{II}B^{VI}$ от давления практически не зависят [163]). Разброс результатов по данным пяти опытов находился в пределах точности измерения термо-э.д.с.

В качестве исходного материала в экспериментах по определению объемных эффектов кристаллизации использовали порошки ZnSe, ZnS, CdSe и CdS, соответствующие [175], а также ZnTe и CdTe, синтезированные из элементов с чистотой не хуже 99,999 % и GaSe, приготовленный из галлия марки ГЛ-ВЧ и селена осч-22-4. Для II-VI соединений измерения проводили в компрессионной печи для выращивания кристаллов (описание оборудования дано в разделе 5.2. главы 5) под давлением аргона P_{Ar} . Порошки расплавляли в плоских графитовых тиглях с внутренними размерами $100 \times 100 \times 10$ и $80 \times 80 \times 6$ мм (фотография тигля показана на Рисунке 62а в Главе 5). Расплавы выдерживали в течение часа при температурах 1823, 2058, 1605, 1538, 1703 и 1373 для ZnSe, ZnS, ZnTe, CdSe, CdS и CdTe, соответственно. Температуру контролировали термопарами ВР-5/ВР-20 с погрешностью ± 5 градусов. По окончании выдержки расплавы закристаллизовывали полным отключением нагрева. Вследствие интенсивного теплоотвода кристаллизация начиналась по всей поверхности столба расплава, что сохраняло его габариты (см. Рисунок 1).

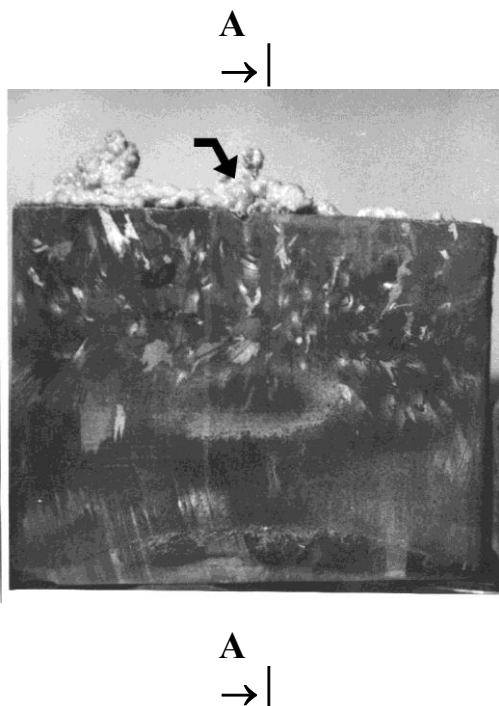


Рис. 1. Фотография слитка, образовавшегося в результате заковки расплава ZnSe ($P_{Ar}=2,0$ МПа). Стрелкой показан натеk остаточного расплава.

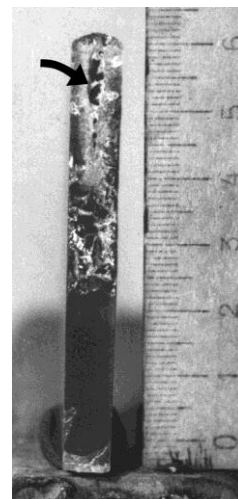


Рис. 2. Разрез слитка ZnSe, показанного на рис. 1, по А-А (натеk удален). Цена деления шкалы – 1 мм. Стрелкой показана каверна.

В середине слитка обнаруживалась каверна (Рисунок 2), объем которой уменьшался с повышением внешнего давления; под каверной отмечалась усадочная раковина, а над застывшей исходной поверхностью жидкости располагался натеk остаточного расплава (Рисунок 1), выжатый из каверны при достижении в ней внешнего давления в конце кристаллизации.

Данные, полученные заковкой расплава селенида цинка при различных давлениях аргона, приведены в Таблице 2, где M_p – масса закристаллизованного расплава, V_p – объем закристаллизованного расплава, M_n – масса натека. В Таблице 2 приведены также рассчитанные из этих данных объемные эффекты кристаллизации ($\Delta V_{крст.}$).

Плотность закристаллизованного расплава определяли гидростатическим взвешиванием:

$$\rho = \rho_{aq} / [1 - (M_p - M_n)_{aq} / (M_p - M_n)] \quad (1)$$

где ρ - плотность закаленного образца, $(M_p - M_n)_{aq}$ – вес в воде, ρ_{aq} – плотность воды.

Отсюда можно определить объем расплава и $\Delta V_{крис.}$ (рентгеновские плотности и значения коэффициентов термического расширения II-VI соединений известны из [176]).

Таблица 2

Результаты закалки расплава ZnSe.

P_{Ar} , МПа	M_p , г	V_p , см ³	M_n , г	$-\Delta V_{крис.}$, %
0,5	66,2	14,60	9,86	14,0
1,0	56,6	12,75	4,70	15,5
1,8	219,5	47,00	15,3	11,4
3,0	57,3	12,6	3,5	13,6
4,0	72,1	15,30	3,2	11,0
6,0	88,6	19,00	1,6	11,7
8,0	78,5	17,00	0,6	12,5

Аналогичным образом определены средние объемные эффекты кристаллизации ZnS, ZnTe, CdSe, CdS и CdTe, сведенные в Таблицу 3, где приведены также средние значения плотностей расплавов (ρ_p), оцененные из экспериментальных данных, и вычисленные молярные объемы расплавов V_m .

Объемный эффект кристаллизации GaSe определяли путем наблюдения за уровнем расплава аналогично [161], а также закалкой столба расплава в тиглях из кварцевого стекла марки КЭ1дА. Значения рентгеновской плотности и коэффициентов термического расширения GaSe известны из [189]. В отличие от бинарных II-VI соединений, моноселенид галлия имеет положительный $\Delta V_{крис.}$ (см. Таблицу 3). Изучение причин, влияющих на знак объемного эффекта кристаллизации, находится за рамками данной работы. Можно отметить, что этот вопрос широко обсуждается в научной литературе: например, в работах [161, 190].

Таблица 3.

Объемные эффекты кристаллизации, плотности и молярные объемы расплавов некоторых халькогенидов металлов.

Соединение	ZnSe	ZnS	ZnTe	CdSe	CdS	CdTe	GaSe
$\Delta\bar{V}_{\text{крист.}}, \%$	-13,0±1,5	-12,6±1,3	-8,2±1,3	-4,2±0,7	-2,3±0,4	-0,6±0,1 -0,4±0,1 [161]	+3,1±0,2
$\bar{\rho}_p, \text{г/см}^3$	4,34±0,02	3,51±0,05	4,93±0,06	5,41±0,04	4,59±0,02	5,64±0,01 5,69 [161]	5,24±0,02
$V_m, \text{см}^3/\text{моль}$	33,3	27,8	39,1	35,4	31,5	42,6	28,4

Для приблизительной оценки V_m расплавов $A^{II}B^{VI}$ можно также использовать зависимости типа приведенной в [177]:

$$V_m = V_m^0 + \alpha_v T \quad (2)$$

где V_m^0 - мольный объем при нормальных условиях, α_v - объемный коэффициент термического расширения (град.^{-1}), T - температура (К). Значения V_m , рассчитанные по (1.2) без учета объемного эффекта кристаллизации, отличаются от приведенных в табл. 3 на 15-20 %. Введение поправки на $\Delta V_{\text{крист.}}$ снижает это отклонение до 5-8 %, что примерно соответствует оценке ошибки (около 30 %), возникающей из-за разброса исходных данных по α_v и их экстраполяции до более высоких температур.

1.3. Экспериментальное определение поверхностного натяжения расплавов $A^{II}B^{VI}$. Растворимость аргона в расплавах бинарных II-VI соединений

На момент начала исследований сведения об аппаратуре и методиках определения поверхностного натяжения расплавов II-VI соединений в литературе отсутствовали.

В ходе работы создано оригинальное устройство, позволяющее определять поверхностное натяжение таких расплавов методом веса капли (сталагмометрическим) и защищенное авторским свидетельством СССР [131].

Конструкция сталагмометра показана на Рисунке 3, где 1 - графитовый резервуар сталагмометра; 2 - графитовый капилляр; 3 - шток; 4 - цилиндрический приемник капель; 5 - цилиндрический графитовый нагреватель, 6 и 7 - графитовые и медные токоподводы, соответственно. Графитовые токоподводы служат одновременно внутренней оболочкой термостата. 8 - внешняя теплоизоляционная оболочка термостата; 9 - обечайка сосуда высокого давления.

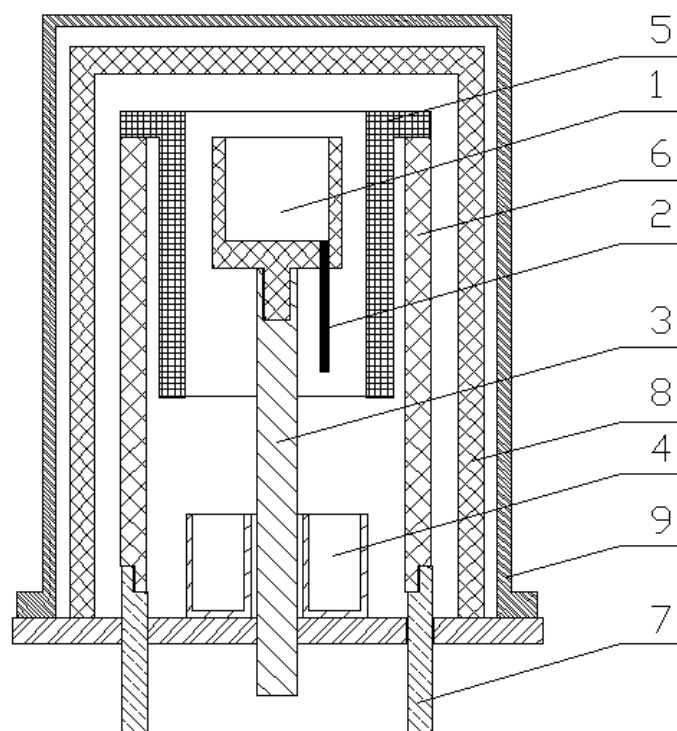


Рисунок 3. Устройство для определения поверхностного натяжения расплавов (сталагмометр). Пояснение позиций – в тексте.

Сталагмометр снабжен механизмом вращения и поступательного перемещения штока и помещен вместе с термостатом (включающим тепловой узел и углеграфитовую изоляцию) в сосуд высокого давления.

Такая конструкция позволяет создавать одновременно высокие температуры, необходимые для получения расплавов II-VI соединений, и высокие давления (в данном случае обечайка сосуда рассчитана на 20 МПа) для предотвращения испарения исследуемого вещества. Выбор графита в качестве материала ряда узлов и деталей обусловлен способностью его выдерживать высокие температуры, а также тем, что он инертен по отношению ко многим химически агрессивным веществам, в том числе, слабо взаимодействует с расплавами теллуридов цинка и кадмия и может достаточно продолжительное время работать при воздействии жидких и газообразных селенидов и сульфидов Zn и Cd. (Данные о взаимодействии халькогенидов металлов с углеграфитовыми материалами подробнее изложены в разделе 4.2 главы 4).

Устройство работает следующим образом. Резервуар сталагмометра заполняется исследуемым веществом (в твердом состоянии) и закрепляется на штоке в термостатируемой зоне, ограниченной высотой нагревателя (5 на Рисунке 3). Затем в сосуде создается давление инертного газа, например аргона. Загрузка плавится, расплав каплями вытекает через капилляр. Капли, пролетая через зону охлаждения, кристаллизуются и попадают в приемник. Для предотвращения слипания капель из-за возможного в отдельных случаях неполного затвердевания предусмотрено плавное вращение штока с резервуаром (при этом капли не попадают одна на другую в приемнике). При работе с сильно сублимирующими веществами исходное положение резервуара – в зоне охлаждения, то есть, ниже нагревателя. В термостатируемую зону он подается штоком только после установления в ней заданной температуры. По окончании опыта приемник с закристаллизованными каплями извлекается.

Для вычисления величины поверхностного натяжения расплава σ необходимо взвешиванием определить суммарный вес капель в приемнике и вычислить средний вес капли $\overline{m_k} = \sum m_k / n$, где n – число капель. Затем σ рассчитывают по формуле [191]:

$$\sigma = \overline{m_k} g / 2\pi r k_\sigma \quad (3)$$

где g – ускорение свободного падения, r – радиус капилляра, k_σ – сталагмометрическая постоянная.

С использованием разработанного устройства определены поверхностные натяжения расплавов бинарных халькогенидов цинка и кадмия и зависимости их от давления аргона. Практический интерес для технологии выращивания кристаллов $A^{II}B^{VI}$ представляет исследование поверхностного натяжения стехиометрических расплавов вблизи температур плавления и при давлениях аргона до 10 МПа (особенности изменения собственного состава $A^{II}B^{VI}$ и проблемы получения стехиометрических материалов обсуждаются далее, в главе 2).

Исходным материалом в экспериментах служили слитки ZnSe, ZnS, CdSe, CdS и CdTe, приведенные к стехиометрическому составу зонной плавкой (см.

главу 2, раздел 2.3), с суммарным содержанием посторонних примесей $\leq 10^{-3}$ масс. %. Соответствие собственного состава слитков и капель стехиометрии контролировали различными методами анализа (см. главу 2, раздел 2.2) с погрешностью от 0,02 до 0,01 % (масс.)

Диаметр графитового капилляра во всех опытах составлял $1 \pm 0,01$ мм, длина – 15 мм. Массы исходных загрузок были 70-80 г. Время формирования капли экспериментально оценено в 3-5 сек. Количество капель в каждом опыте было ≥ 100 шт.

Образования так называемых «капель-спутников» (дополнительных капель меньшего диаметра), как, например, в работе [178], для II-VI соединений в ходе эксперимента не наблюдали, что легко устанавливали визуальным исследованием содержимого ловушки под микроскопом: все капли имели практически одинаковые размеры. Кроме того, вес капель отличался незначительно. При расчете величин поверхностного натяжения использовались все капли, обнаруженные в ловушке. Контрольные расчеты величины σ с произвольным разделением содержимого ловушки на 8-10 частей показали, что разброс результатов в пределах одного опыта, связанный с неодинаковостью веса капель, во всех экспериментах был на уровне примерно 5 %, а именно $\pm(8-11)$ мН/м для ZnSe и ZnS, $\pm(8-10)$ мН/м для CdSe и CdS, $\pm(6-8)$ мН/м для CdTe.

Давление аргона в установке контролировали с точностью $\pm 0,1$ МПа. Для предотвращения обдува формирующейся капли конвективным потоком аргона капилляр экранировали графитовой трубкой внутренним диаметром 12 мм и длиной 120 мм (не показана на Рисунке 3). Температуру на нагревателе измеряли термопарой ВР-5/ВР-20 с погрешностью ± 5 градусов. С такой точностью температурный градиент в нагревателе отсутствовал на участке, начинающемся на 10 мм выше верха резервуара сталагмометра и заканчивающемся на 10 мм ниже конца капилляра.

Постоянную сталагмометра определяли экспериментально с использованием эталонных расплавов GaAs и InSb. Поверхностное натяжение расплава GaAs

составляет 470 мН/м (при 1573 К), InSb – 420 мН/м (при 823 К) [179]. Значения k_σ оказались равными $1,11 \pm 0,02$ и $1,12 \pm 0,03$ для GaAs и InSb соответственно. Для расчета принята величина $k_\sigma = 1,11$.

Зависимости поверхностного натяжения расплавов II-VI соединений от давления аргона при температурах $T = T_m + 10$ градусов (T_m – температура плавления) представлены на Рисунке 4. В каждой экспериментальной точке разброс указан по данным 10 опытов для ZnSe и 5 – для каждого из остальных веществ.

Полученные зависимости удовлетворительно описываются выражением типа уравнения Шишковского [180]:

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bP_{Ar}) \quad (4)$$

где σ в мН/м, P_{Ar} в МПа, коэффициенты σ_0 , a и b представлены в Таблице 4.

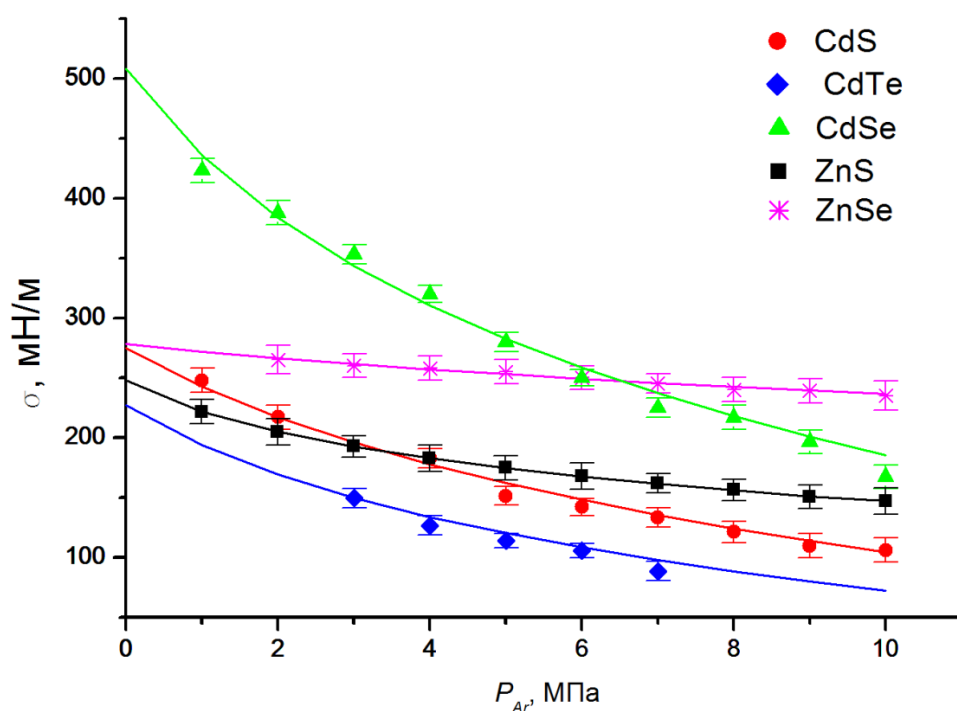


Рисунок 4. Зависимости поверхностного натяжения расплавов II-VI соединений от давления аргона. Кривые – расчет по уравнению (4), точки – экспериментальные данные.

В уравнении (4) σ_0 - поверхностное натяжение чистого расплава. Экспериментальное определение его для II-VI соединений затруднено вследствие физико-химических особенностей этих веществ (см. также разделы 1.1, 1.2 и главу 2), поэтому полезно иметь возможность аналитической оценки σ_0 из известных свойств. Для этой цели хорошо подходит полуэмпирическое выражение, полученное аналогично формуле Хайдарова в [181]:

$$\sigma_0^* = \frac{M^{1/3} \rho^{2/3} (\Delta H_v - RT)}{6MN_A^{1/3} n^2} \quad (5)$$

где ΔH_v - теплота испарения [165]), M - молекулярный вес соединения $A^{II}B^{VI}$, R - универсальная газовая постоянная, N_A - число Авогадро. Коэффициент n определяется как $n = r_m/r_e$, где r_m - расчетное значение радиуса молекулы расплава, получаемое как в работе [181], r_e - эффективный радиус молекулы, подбираемый так, чтобы результаты расчета хорошо согласовывались с величинами σ_0 , полученными из экспериментальных данных.

Сравнение расчета по формуле (5) с экспериментальными данными дает значение $n = 1,265$, что хорошо аппроксимирует определенные здесь величины σ_0 для расплавов ZnSe, ZnS, CdS и CdTe. Только расплав селенида кадмия несколько выпадает из этого ряда, возможно из-за большего, в сравнении с другими $A^{II}B^{VI}$, найденного опытным путем значения σ_0 .

Как уже отмечалось в разделе 1.1, II-VI соединения склонны к отклонениям собственного состава расплавов от стехиометрии. Подробнее эта особенность исследуемых материалов обсуждается в главе 2; в частности, в разделе 2.3 будет показано, что с помощью зонной плавки можно получать кристаллы II-VI соединений, имеющие состав близкий к стехиометрическому или с заданным избытком одного из компонентов.

Коэффициенты уравнения Шишковского (4)

$A^{II}B^{VI}$	σ_0 , мН/м	σ_0^* , мН/м	a , мН/м	$b \times 10^6$, м ² /Н
ZnSe	278	275	49,9	0,130
ZnS	248	252	47,5	0,731
CdSe	508	261	181,0	0,496
CdS	274	258	124,3	0,294
CdTe	227	183	91,8	0,442
	190 ^{**} [182]			
	220 ^{***} [187]			

** - экспериментальное определение методом лежащей капли в работе [182], максимальное наблюдавшееся значение;

*** - теоретический расчет в работе [187].

Используя разработанную здесь сталагмометрическую методику можно исследовать и зависимости поверхностного натяжения расплавов от содержания избыточного компонента C_i (i – Zn, Cd или халькоген) при постоянном давлении инертного газа, которые в этом случае подчиняются уравнению Жуховицкого [223]:

$$\sigma = \sigma_{II-VI} - \frac{RT}{N_A^{1/3} V_m^{2/3}} \ln \left\{ 1 + C_i \left[\exp \left(\frac{\sigma_{II-VI} - \sigma_i}{RT/N_A^{1/3} V_m^{2/3}} \right) - 1 \right] \right\} \quad (6)$$

где C_i – мольная доля избыточного компонента i в расплаве, σ_{II-VI} и σ_i – поверхностные натяжения расплава II-VI соединения стехиометрического состава и чистого компонента i при заданном давлении инертного газа.

Экспериментальное наблюдение изменения поверхностного натяжения при отклонении состава жидкой фазы $A^{II}B^{VI}$ от стехиометрии возможно только при

значениях C_i , превышающих наблюдаемые при выращивании кристаллов в 2-3 раза и более, когда величина $\sigma_{II-VI} - \sigma$ заметно превышает разброс экспериментальных данных, показанный на Рисунке 4. Поэтому практическое значение таких измерений невелико. Однако их результаты могут быть использованы для расчета величин σ_i . Например, для селена при температуре 1800 К и под давлением аргона 2,0 МПа это значение составляет –42 мН/м, что характеризует селен при условиях, соответствующих процессу выращивания ZnSe из расплава, как сверхкритический газ. Это не противоречит известным сведениям о критических параметрах селена [224].

Наличие данных об объемных эффектах кристаллизации, поверхностном натяжении и зависимости его от давления аргона позволяет оценить растворимость Ar в расплавах II-VI соединений при различных давлениях. Согласно модифицированной вакансионно-дырочной теории для растворов инертных газов в расплавах солей [171] концентрация газа в жидкости определяется уравнением (7):

$$C_{Ar}^m = 0,91 C_{Ar}^g \frac{\Delta V}{N_A} \left(\frac{kT}{\sigma} \right)^{-3/2} \left[\left(\frac{4\pi r_{Ar}^2 \sigma}{kT} \right)^2 + \frac{8\pi r_{Ar}^2 \sigma}{kT} + 2 \right] \exp \left(- \frac{4\pi r_{Ar}^2 \sigma}{kT} \right) \quad (7)$$

где, в случае аргона, C_{Ar}^m - концентрация аргона в расплаве; C_{Ar}^g - концентрация аргона в газовой фазе; ΔV – мольный объемный эффект плавления; N_A – число Авогадро; k – постоянная Больцмана; σ - поверхностное натяжение расплава; r_{Ar}^m - молекулярный радиус аргона.

Зависимости вычисленных по формуле (7) значений C_{Ar}^m от давления аргона для пяти бинарных II-VI соединений показаны на Рисунке 5. В расчете использованы экспериментальные значения ΔV и σ , представленные в данной главе диссертационной работы.

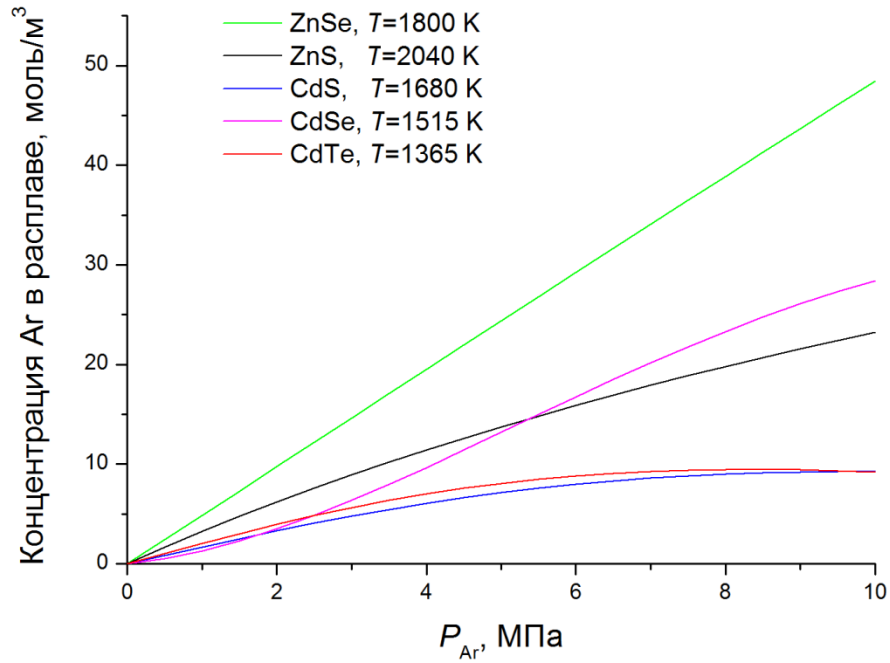


Рисунок 5. Расчетная растворимость аргона в расплавах II-VI соединений

Из графиков на Рисунке 5 видно, что растворимость Ar в расплавах $A^{II}B^{VI}$ невелика. Полагая, что раствор является совершенным, можно записать (4) в следующем виде:

$$\sigma = \sigma_0 - zRT \ln(1 + v_M^l \Gamma C_{Ar}^{g,0} P_{Ar}) \quad (8)$$

где Γ - константа Генри для растворимости аргона в расплаве; $C_{Ar}^{g,0}$ - концентрация Ar в газе при давлении 0,1 МПа и температуре плавления $A^{II}B^{VI}$; v_M^l формально равен мольному объему газа в адсорбционном слое, а z - плотности молекул $A^{II}B^{VI}$ в монослое расплава. Значения последних приведены в Таблице 5, где $z = z'$ - определены из сопоставления уравнений (4) и (8), а $z = z''$ вычислены из полученных данных по мольным объемам расплавов (см. Таблицу 3) как $z = 1/V_m^{2/3} N_A^{1/3}$. В Таблице 5 видно, что z' и z'' совпадают с точностью до порядка величины.

Из расчета растворимости аргона в расплавах II-VI соединений легко найти соответствующие значения константы Генри, также указанные в Таблице 5. Те-

перь, определяя произведение $v_M^I \Gamma$ из сопоставления уравнений (8) и (4), получим и расчетные значения молярного объема аргона в адсорбционном слое для расплавов $A^{II}B^{VI}$ вблизи температур плавления, представленные в Таблице 5.

Таблица 5

Плотность молекул $A^{II}B^{VI}$ в монослое расплава, константы Генри для раствора Ar в расплавах II-VI соединений и молярный объем аргона в адсорбционном слое жидких $A^{II}B^{VI}$ вблизи температур плавления

$A^{II}B^{VI}$	ZnSe	ZnS	CdSe	CdS	CdTe
z' , моль/см ²	$3,34 \times 10^{-10}$	$2,80 \times 10^{-10}$	$1,44 \times 10^{-9}$	$8,91 \times 10^{-10}$	$8,09 \times 10^{-10}$
z'' , моль/см ²	$1,14 \times 10^{-9}$	$1,29 \times 10^{-9}$	$1,10 \times 10^{-9}$	$1,19 \times 10^{-9}$	$9,71 \times 10^{-10}$
Γ	0,071	0,057	0,011	0,022	0,022
v_M^I , см ³ /моль	$2,70 \times 10^5$	$2,14 \times 10^6$	$5,60 \times 10^6$	$1,84 \times 10^6$	$2,25 \times 10^6$

Представленные в этом разделе данные о растворимости аргона в расплавах $A^{II}B^{VI}$ потребуются далее в разделе 3.2 главы 3 при рассмотрении проблем возникновения пор в кристаллах веществ, содержащих летучие компоненты. Подобный подход к определению растворимости аргона, разумеется, может быть при необходимости применен и для других благородных газов, а также для газов, практически не взаимодействующих с жидкими халькогенидами металлов, например, для N₂ или CO (см. также главу 3).

1.4. Вязкость расплавов ряда бинарных II-VI соединений

Экспериментальное определение вязкости жидких II-VI соединений представляет собой сложную задачу по тем же причинам, что и определение других

свойств расплавов. На момент начала исследований в литературе имелись данные только о динамической вязкости расплавов относительно легкоплавких ZnTe и CdTe [295, с. 228].

Поэтому для определения динамической вязкости был разработан капиллярный вискозиметр, защищенный патентом РФ на полезную модель [145], конструкция измерительной ячейки которого показана на Рисунке 6, где 1 - капилляр, 2 - резервуар, 3 - расплав, 4 - крышка, 5 - изолирующие цилиндрические направляющие, 6 - контакты в форме полуколец, 7 и 8 электроды в форме цилиндрических стаканов (7-длинный, 8 - короткий), 9 - клеммы. Капилляр, резервуар, крышка, контакты и электроды были изготовлены из графита МГ-о.с.ч.-7-3, направляющие – из кристаллического Al_2O_3 , клеммы – из вольфрама.

При проведении экспериментов резервуар 2 заполняли кристаллическими $A^{II}B^{VI}$ стехиометрического состава и закрывали крышкой 4 с вмонтированными направляющими 5. Затем через направляющие опускали электроды 7 и 8 и устанавливали нижний резервуар с запорным устройством, закрывавшим капилляр. Вискозиметр размещали в компрессионной печи с графитовым нагревателем, заключенной в сосуд высокого давления, устройство которого было аналогично описанному в разделе 1.3 (Рисунок 3), и создавали в камере инертную атмосферу (2,0 МПа аргона о.с.ч. во всех опытах). Посредством клемм 9 каждую пару контактов 6 включали в соответствующую цепь с источником питания постоянного тока Б5-49 и регистрирующим прибором, которым служил измерительно-вычислительный комплекс «Искра-1256». Затем создавали в печи заданную температуру $T = T_m + 10$ град. и, после полного плавления загрузки в верхнем резервуаре, открывали запорное устройство капилляра через шток печи.

По мере истечения расплава через капилляр 1 электроды–поплавки 7 и 8 опускались под собственным весом вслед за уровнем расплава и, в некоторый момент времени, короткий электрод 8 размыкал соответствующую цепь, что регистрировалось как начало отсчета времени истечения определенного объема расплава. Этот объем задавался разностью высот электродов (H на рис. 6) и геометрическими размерами верхнего резервуара, и составлял во всех опытах $58,52 \pm$

0,01 см³ при общем объеме исходного расплава 300 ± 1 см³. При размыкании пары контактов во второй цепи длинным электродом 7 регистрировалось окончание времени истечения расплава.

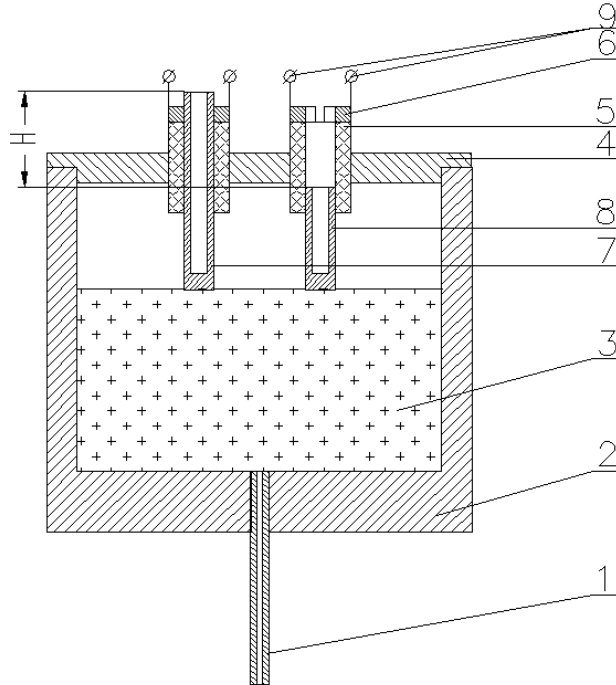


Рисунок 6. Измерительная ячейка капиллярного вискозиметра. Пояснение позиций дано в тексте.

Конструкция вискозиметра, исключая замыкание электрической цепи через расплав, обеспечивает достаточно надежное измерение времени истечения жидких $A^{IV}B^{VI}$, обладающих низкой электропроводностью. Максимальная ошибка определения времени не превышала 0,01 с ($\approx 0,025$ %). Для измерения времени истечения расплава через капилляр диаметром $1,75 \pm 0,01$ мм и длиной $100 \pm 0,01$ мм было проведено по 10 опытов для ZnSe, ZnTe и CdTe в идентичных условиях, то есть при температурах $T = T_m + 10$ град. и давлениях аргона 2,0 МПа. Наблюдавшийся разброс экспериментальных значений времени истечения ($\leq 0,7$ % для ZnSe и $\leq 0,6$ % для ZnTe и CdTe) связан с дрейфом собственного состава расплавов из-за стремления к отклонению от стехиометрии, не поддающимся учету в использованных методах анализа (см. главу 2).

Поправки вискозиметра определяли по методике [297] с использованием эталонных расплавов селена о.с.ч. 22-4, цинка о.с.ч. ЕТО.021.031ТУ и галлия марки ГЛ-ВЧ, данные по вязкости которых брали из [295] (Se, Ga) и [183] (Zn). Использование расплавов элементов в качестве эталонов оказалось предпочтительнее из-за отсутствия достаточно достоверных сведений о вязкости жидких бинарных соединений, близких по физико-химическим свойствам к $A^{II}B^{VI}$.

Для расчета динамической вязкости расплавов ZnSe, ZnTe и CdTe использовали уравнение Гагена-Пуазейля с учетом поправок Гагенбаха (поправка на изменение кинетической энергии расплава при входе в капилляр) и Куэтта (поправка на влияние начального участка капилляра) [297]:

$$\mu = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8V(L + nr)} - \frac{mV\rho_p}{8\pi\tau(L + nr)} \quad (9)$$

где μ - динамическая вязкость, r - радиус капилляра, τ - время истечения заданного объема расплава V , L - длина капилляра, ρ_p - плотность расплава, ΔP - разность давлений на концах капилляра, m и n - экспериментально определяемые постоянные коэффициенты к поправкам Гагенбаха (m) и Куэтта (n).

Коэффициент m , определенный с использованием эталонных расплавов, оказался равным $0,27 \pm 0,05$. Значения вязкости каждого эталонного расплава, определенные по времени истечения его через капилляры длиной 80, 100 и 120 мм, отличались на величины, не выходявшие за пределы экспериментального разброса данных при использовании любого из этих капилляров. Поэтому при расчете принято $n = 0$, что не противоречит [297]. Поправка на капиллярное противодавление, составившая 5 % с учетом наших данных из раздела 1.3, введена при определении величины ΔP .

Измеренные значения динамических вязкостей расплавов ZnSe, ZnTe и CdTe приведены в Таблице 6 (столбец « μ , эксперимент»), где разброс данных указан с учетом имевшегося разброса значений коэффициента m . Там же для сравнения указаны данные [295, с. 228] для ZnTe и CdTe.

Динамическая вязкость расплавов II-VI соединений

A ^{II} B ^{VI}	T, K	μ , эксперимент, Н×с/м ²	μ , расчет, Н×с/м ²	μ , оценка, Н×с/м ²
ZnSe	1800	$(4,47 \pm 0,17) \times 10^{-3}$	$14,9 \times 10^{-3}$	$4,53 \times 10^{-3}$
ZnTe	1578	$(4,59 \pm 0,15) \times 10^{-3}$ $4,27 \times 10^{-3}$ [295, с.228]	$8,33 \times 10^{-3}$	$2,60 \times 10^{-3}$
CdTe	1365	$(2,54 \pm 0,09) \times 10^{-3}$ $2,33 \times 10^{-3}$ [295, с. 228]	$13,3 \times 10^{-3}$	$3,93 \times 10^{-3}$

Теория Эйринга [184] для случая жидкостей, подчиняющихся ньютоновскому закону вязкости, дает расчетные значения динамической вязкости, довольно близкие к полученным экспериментальным данным (см. Таблицу 6, столбец « μ , расчет»):

$$\mu = (Nh/V_m) \exp(0,408 \Delta U / RT) \quad (10)$$

где N - число Авогадро, h - постоянная Планка, V_m - мольный объем расплава, ΔU - энергия испарения в нормальной точке кипения, R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура.

Необходимые для расчета ΔU данные взяты из [162, 176]. Значения V_m определены ранее из экспериментальных результатов (см. Таблицу 3 в разделе 1.2).

Сопоставление результатов расчета по Эйрингу с экспериментальными данными позволяет предложить полуэмпирическую формулу для более точной оценки динамической вязкости расплавов сульфидов, селенидов и теллуридов цинка и кадмия:

$$\mu = (Nh/V_m) \exp[0,36(\Delta H_{a,298}^0 - RT_K) / RT] \quad (11)$$

где $\Delta H_{a,298}^0$ - стандартная теплота атомизации (данные [162]), T_K - температура кипения (данные [170]).

Значения динамической вязкости расплавов, оцененные с использованием формулы (11), также сведены в Таблицу 6 (столбец « μ , оценка»).

1.5. Выводы

В главе 1 экспериментально определены объемные эффекты кристаллизации ряда бинарных халькогенидов металлов и вычислены плотности расплавов этих веществ. Измерено поверхностное натяжение на границе расплав–аргон для некоторых II-VI соединений и показано, что зависимость $\sigma=f(P_{Ar})$ подчиняется уравнению Шишковского. Определена вязкость расплава ZnSe, уточнены значения для CdTe и ZnTe. Предложена полуэмпирическая формула для оценки динамической вязкости расплавов $A^{II}B^{VI}$. Практически все экспериментальные данные получены впервые и использованы в диссертационной работе при рассмотрении изменения собственного состава в процессе кристаллизации соединений, содержащих летучие компоненты (глава 2) и при изучении природы пор (пузырей) и их распределения в кристаллах (глава 3).

Глава 2. Исследование изменения состава в процессах кристаллизации халькогенидов цинка и кадмия

2.1. Анализ данных о составе кристаллов II-VI соединений, получаемых из расплава

К моменту начала исследований физико-химические особенности II-VI соединений были во многом изучены. Было показано, что они сублимируют при температурах существенно ниже точек плавления [151, 162, 165, 167, 170], а при T_m давления их собственных паров сравнимы с атмосферным или превышают его (см. Таблицу 1). В процессе испарения халькогениды цинка и кадмия разлагаются на компоненты, причем металл испаряется в атомарном, а халькоген – в молекулярном виде. Так, в масс-спектрометрических исследованиях [165] в парах над II-VI соединениями не было обнаружено молекул $A^{II}B^{VI}$. Эта особенность отмечалась в литературе неоднократно – в диапазоне температур 600-1100 К полностью диссоциируют на атомы Cd и молекулы Se_2 пары CdSe [192]; CdS при испарении разлагается на Cd и S_2 [193]; ZnS на Zn и S_2 [194]; CdTe – на Cd и Te_2 [195]. Аналогичная картина наблюдается и для тройных II-VI соединений – при температуре 1050 К в парах над $Zn_xCd_{1-x}Te$ были найдены только Cd, Zn и Te_2 , а над $CdSe_xTe_{1-x}$ при 1000 К – Cd, Se_2 , Te_2 , SeTe [196].

Давления паров чистых компонентов при температурах плавления II-VI соединений могут достигать десятков МПа [149]. Отсюда следует, что из расплава крупные кристаллы можно выращивать только в открытой или квазизамкнутой системе, что также отмечалось в [167]. Подробнее методы выращивания изложены в главе 5 (раздел 5.1). Здесь же отметим, что расплавы и пары $A^{II}B^{VI}$, а также продукты их диссоциации, при температурах плавления этих веществ, взаимодействуют с большинством известных конструкционных материалов. Поэтому в ростовом оборудовании, как правило, используются тигли из графита [149, 167], ко-

торый достаточно стоек к теллуридам цинка и кадмия и выдерживает взаимодействие с селенидами и сульфидами этих элементов, по крайней мере, на протяжении ростового процесса. Следует отметить, что CdTe, с наименьшей T_m в ряду II-VI соединений, часто выращивают в контейнерах из других материалов, но проведение процесса в графитовых тиглях под давлением инертного газа остается основным вариантом получения крупных (диаметром свыше 50 мм) кристаллов [197].

Графит частично проницаем для паров II-VI соединений и их компонентов [149]. Расплавы $A^{II}B^{VI}$, в ходе выращивания кристаллов в графитовых контейнерах, обогащаются одним из компонентов [149, 198-201] из-за различия коэффициентов диффузии их паров в инертном газе [149]. Авторами работы [149] показано, что, при выращивании кристаллов ZnSe модифицированным методом Бриджмена под давлением Ar, существует квазистационарный состав жидкой фазы, совпадающий с составом выращенного кристалла и определяющийся только температурой. Селенид цинка, полученный в таком процессе, всегда обогащен селеном, предположительно, так как коэффициент диффузии паров Se_2 в аргоне при 1800 К и $P_{Ar}=2,0$ МПа ($8,6 \times 10^{-6}$ м²/с) меньше, чем у паров цинка ($0,135 \times 10^{-4}$ м²/с). По данным работы [202], где кристаллы выращивали технически близким методом, в соединениях $A^{II}Se$ и $A^{II}Te$ происходит обогащение халькогеном, а в случае CdS – кадмием.

Необходимо отметить, что халькогены являются акцепторными примесями в $A^{II}B^{VI}$, а цинк и кадмий – донорными [210-211]. Таким образом, отклонение состава кристаллов от стехиометрии может приводить к изменению электрофизических и оптических характеристик этих материалов.

Изменение состава в системах, содержащих летучие примеси, при выращивании кристаллов, рассматривалось в научной литературе неоднократно; многие модели широко известны. Однако они оказались неприменимы в ситуации с II-VI соединениями [149], которые имеют высокое давление собственных паров над жидкой фазой, полностью диссоциируют при испарении на компоненты так, что один из них испаряется атомарно, а другой – в молекулярной форме, и упругость

пара сверхстехиометрического компонента изменяется в ходе процесса роста. Например, известная модель Боомгарда [203] для распределения примеси в процессе зонной плавки, не учитывает изменения упругости ее пара в ходе процесса. Ряд работ, таких, как [204], предлагает решения, основанные на допущениях Боомгарда. Подход Маделунга [205] предназначен для случая, когда имеет место взаимодействие испаряющегося компонента с газовой фазой, имеющей ограниченный объем, а процесс испарения характеризуется некоторым коэффициентом распределения. В случае выращивания кристалла $A^{II}B^{VI}$ в газопроницаемом тигле давление паров на внешней поверхности контейнера можно считать равным нулю из-за эффективного уноса их конвективным потоком инертного газа и последующего осаждения на холодных частях ростовой установки [149]. Таким образом, модель [205] тоже неприменима. Последующие описания подобных процессов часто построены с учетом уже упомянутых выше. Например, в [206], при рассмотрении направленной кристаллизации, приняты во внимание положения Боомгарда и Маделунга [206, с. 28].

Модель, учитывающая физико-химические особенности II-VI соединений, была предложена только в [149], где рассмотрены процессы кристаллизации ZnSe модифицированным методом Бриджмена и зонной плавкой под давлением аргона 2,0 МПа. Описаны изменения состава расплава ZnSe и состав получаемых кристаллов. Расчет проведен в приближении, не учитывающем изменения температуры кристаллизации при изменении состава расплава, испарения и диффузии в твердой фазе. Коэффициент распределения сверхстехиометрического компонента между кристаллом и расплавом принят близким к 1. Растворы компонентов в расплаве ZnSe считались совершенными и находящимися в равновесии с газовой фазой при температуре, постоянной для всего объема расплава. Авторы [149] полагают, что механизмом, изменяющим состав жидкой фазы, является диффузия паров цинка и селена из расплава через стенки тигля в аргон.

В [149] рассчитана скорость массопереноса i -того компонента (i – цинк или селен) M_i по уравнению

$$M_i = D_i p \ln(p_1/p_2) RT \Delta \quad (12)$$

где D_i – коэффициент диффузии i -того компонента в аргоне; p – общее давление в камере установки; p_1 – парциальное давление Ar вне тигля; p_2 – парциальное давление Ar в тигле; ($p_2 = p - p_i$, где p_i – парциальное давление i -того компонента); Δ – толщина стенок тигля; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

В работе [149] массоперенос и изменение состава расплава при росте кристаллов ZnSe были рассмотрены для случаев зонной плавки и вертикальной направленной кристаллизации модифицированным методом Бриджмена.

В случае зонной плавки эффективная площадь испарения $F = f\delta$, где f – полная площадь испарения, а δ – коэффициент газопроницаемости тигля. Скорости изменения количеств цинка и селена описываются следующими уравнениями:

$$\frac{d[Zn]}{dt} = -M_{Zn}(x)F + \frac{vS}{V}(x_0 - x) \quad (13)$$

$$\frac{d[Se]}{dt} = -M_{Se}(x)F + \frac{vS}{V}(x - x_0) \quad (14)$$

где $d[Zn]/dt$ и $d[Se]/dt$ – скорости изменения количества цинка и селена в расплаве; $M_{Zn}(x)$ и $M_{Se}(x)$ – скорости испарения Zn и Se из расплава, зависящие от его состава; v – скорость движения зоны; S – площадь поперечного сечения столба расплава; V – половина мольного объема ZnSe; x_0 – мольная доля цинка в исходном материале. Скорость изменения количества расплава в зоне определена как

$$\frac{d[Zn+Se]}{dt} = -[M_{Zn}(x) + M_{Se}(x)]F, \quad (15)$$

а скорость изменения состава зоны

$$\frac{dx}{dt} = \{[(M_{Zn}(x) + M_{Se}(x))x - M_{Zn}(x)]F + \frac{vS}{V}(x_0 - x)\} / [Zn + Se] \quad (16)$$

Коэффициент газопроницаемости графитовой стенки тигля для каждого II-VI соединения при постоянной температуре зависит только от свойств (марки) графита. Определить соответствующие величины δ можно экспериментально, статистической обработкой данных о массовых потерях вещества на испарение [149]. В таблице 7 указаны значения δ для бинарных халькогенидов цинка и кадмия, испаряющихся через стенку из МГ-осч-7-3. Согласно экспериментальным результатам величина δ не зависит от радиуса кривизны стенки в диапазоне $1,2 \cdot 10^{-2} < R < 2,7 \cdot 10^{-2}$ м. Подробнее о роли коэффициента газопроницаемости будет рассказано ниже, в разделе 2.3.

Таблица 7.

Коэффициенты проницаемости графита МГ-осч-7-3 для паров II-VI соединений

A ^{II} B ^{VI}	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CdTe
T, К	2040	1800	1580	1680	1515	1370
δ	0,053	0,033	0,027	0,040	0,023	0,017

В случае кристаллизации расплава по Бриджмену авторы [149] использовали для анализа уравнения, отличающиеся условием $x_0=0$, а также переменной величиной F , так как в этом процессе площадь поверхности расплава непрерывно уменьшается. Тогда скорость изменения состава

$$\frac{dx}{dt} = [(M_{Zn}(x) + M_{Se}(x))x - M_{Zn}(x)]F/[Zn + Se] \quad (17)$$

В [149] полученные уравнения решены численным интегрированием. Поскольку результаты по расчету состава кристаллов совпадают с экспериментальными данными, можно считать приемлемыми сформулированные в цитируемой работе допущения о близости коэффициента распределения сверхстехиометрического компонента к единице и о том, что растворы Zn и Se в расплаве являются совершенными. Важными являются выводы [149] о существовании квазистацио-

нарного состава ZnSe , всегда сдвинутого в сторону избытка селена, с которым совпадает состав выращиваемого кристалла. Таким образом, вырастить кристаллы стехиометрического состава методом Бриджмена невозможно, а при зонной плавке можно получать стационарные составы кристаллов, отличающиеся от квазиравновесного. В то же время, метод расчета, использованный в [149], затрудняет определение конечного состава по данным об исходном составе загрузки и значениях технологических параметров процесса. Выбор же технологических параметров по заданному составу кристалла невозможен. Поэтому была очевидна необходимость разработки удовлетворительного аналитического описания процессов изменения собственного состава при выращивании объемных кристаллов II-VI соединений из расплава.

В данной работе предложена такая модель изменения собственного состава при изотермической выдержке, вертикальной направленной кристаллизации расплавов и зонной плавке II-VI соединений, позволяющая рассчитывать технологические параметры, необходимые для выращивания кристаллов $A^{II}B^{VI}$ заданного, в том числе (при зонной плавке) стехиометрического состава. Эти результаты опубликованы в наших работах [27-29, 41, 58, 79, 83-84, 133, 137].

2.2. Исходные данные для расчета состава и сравнения с ним экспериментальных результатов

Проведенный выше, в разделе 2.1, анализ литературных данных позволяет заключить, что для расчета состава потребуются сведения о коэффициентах диффузии паров металлов II группы и халькогенов в аргоне, под давлением которого, как правило, выращивают II-VI соединения из расплава. Будут необходимы данные о зависимостях коэффициентов диффузии от температуры и давления. Кроме того, требуется информация о давлениях собственных паров $A^{II}B^{VI}$, давлениях паров чистых компонентов, давлениях паров компонентов над расплавами II-VI со-

единений, константах равновесия жидких $A^{II}B^{VI}$ с собственным паром и мольных объемах расплавов.

На момент начала исследований необходимые сведения в литературе либо отсутствовали, либо имелись в виде противоречивых данных.

Коэффициенты диффузии паров цинка, кадмия и халькогенов в аргоне (D_i , где i – Zn, Cd, S, Se или Te) можно рассчитать, используя строгую кинетическую теорию Чепмена-Энскога [212]. В работе [213] показано, что, при таком подходе, результаты для металлов II группы периодической системы хорошо совпадают с экспериментальными данными. В [149] так были рассчитаны коэффициенты диффузии паров цинка и селена в Ar их зависимости от температуры при давлении аргона 2,0 МПа (см. Таблицу 8) и от давления Ar при температуре 1800 К (см. Рисунок 7). Остальные данные по величинам D_i получены здесь аналогичным образом и представлены в виде графиков на Рисунках 7 и 8.

Из результатов расчета зависимостей произведений $D_i \cdot P$ от температуры, показанных на Рисунке 8, в частности, видно, что аргон является предпочтительным выбором (из рассмотренных газов) в качестве рабочей атмосферы при выращивании кристаллов II-VI соединений, так как коэффициенты диффузии паров компонентов в нем ниже, и, соответственно, должны быть меньше и потери на испарение.

Таблица 8.

Коэффициенты диффузии паров цинка и селена при температуре T и давлении аргона 2,0 МПа (расчет из [149]).

$D_i, \text{м}^2/\text{с}$	$T, \text{К}$		
	1800	1900	2000
D_{Zn}	$1,35 \times 10^{-5}$	$1,48 \times 10^{-5}$	$1,61 \times 10^{-5}$
D_{Se_2}	$8,6 \times 10^{-6}$	$9,5 \times 10^{-6}$	$1,03 \times 10^{-6}$

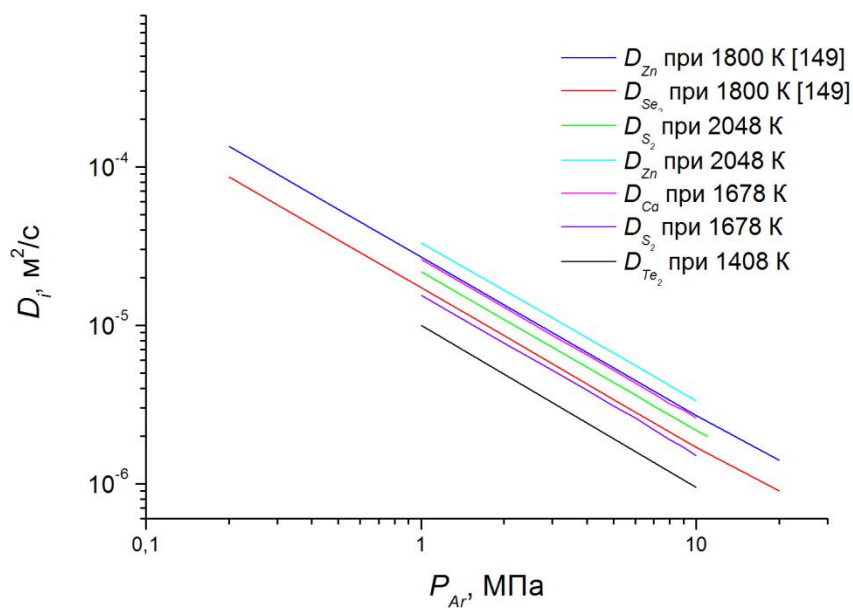


Рисунок 7. Расчетные зависимости коэффициентов диффузии паров цинка, кадмия и халькогенов в Ar (D_i , где i – Zn, Cd, S₂, Se₂ или Te₂) от давления аргона P_{Ar}

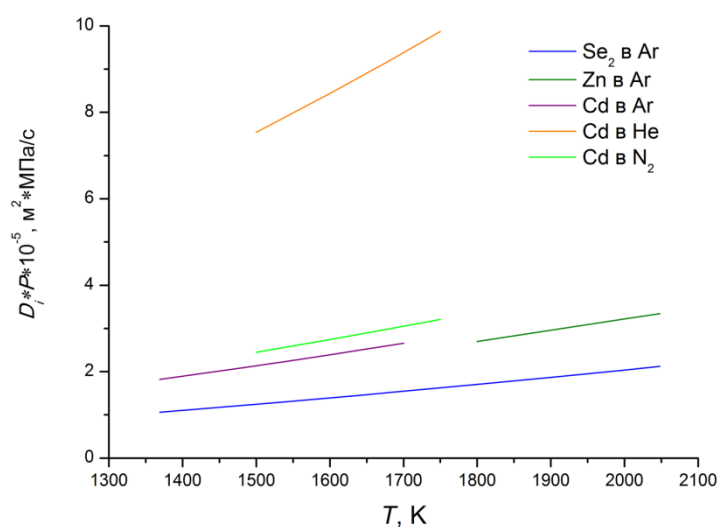


Рисунок 8. Зависимость произведения $D_i \cdot P$, где P – давление газа (Ar, He, N₂) от температуры

Давления собственных паров II-VI соединений над жидкой фазой (P^0) отличаются значительными разбросами данных в литературе (см. Таблицу 1 в разделе

1.1 главы 1). В [149, 162, 215-216] показано, что зависимости величин P^0 от температуры T удовлетворительно описываются уравнениями вида

$$\lg P^0 = A - B/T \quad (18)$$

где A , B – постоянные коэффициенты. В [149] для ZnSe использована зависимость (18) с коэффициентами A , B из [215], экстраполированная до температуры плавления селенида цинка без учета поправки на теплоту фазового перехода сфалерит-вюрцит, происходящего при 1698 К [166]. Результаты расчета величин P^0 по литературным данным, с учетом поправок на теплоту фазового перехода для ZnS, ZnSe, ZnTe и CdTe, представлены в Таблице 9. (CdS и CdSe не претерпевают твердофазного структурного перехода, сохраняя гексагональную структуру вюрцита). Для расчета значений P^0 , представленных в Таблице 9, были использованы результаты и данные из работ и справочников [149, 158, 162-165, 167-168, 170, 176, 179, 187, 192-193, 199-200, 214-216, 296]. Проверка пригодности значений P^0 для расчетов состава производилась в ходе вычислений и сравнения результатов с экспериментальными данными, что показано ниже, в разделе 2.3 данной главы.

Таблица 9.

Значения P^0 , принятые для расчетов

II-VI соединение	T , К	P^0 , МПа	Примечания
ZnS	2038	0,285	Значение, близкое к данным [165]
ZnSe	1798	0,108	Значение, близкое к данным [165]
ZnTe	1578	0,068	Совпадает с данными [163]
CdS	1678	0,221	Значение, близкое к данным [158, 165]
CdSe	1513	0,054	Значение, близкое к данным [165]
CdTe	1092	0,023	Значение, близкое к данным [167, 170]

Давления паров компонентов над расплавом $A^{II}B^{VI}$ связаны с константой равновесия расплава с собственным паром [217] как

$$p_{A^{II}} = K_0 p_{B_2^{VI}}^{-0,5} \quad (19)$$

где $P_i = p_{A^{II}}$ – давление паров Zn или Cd над расплавом II-VI соединения, $P_i = p_{B_2^{VI}}$ – давление паров халькогена над жидкой фазой $A^{II}B^{VI}$, K_0 – константа равновесия расплава с собственным паром.

Существенные различия в коэффициентах диффузии паров металла и халькогена в инертном газе приводят к тому, что при испарении состав расплава стремится к стационарному, определяемому соотношением потоков испарения. Согласно [184, с. 460] поток испарения N_i компонента i (для испарения в аргон) должен быть

$$N_i = D_i P_{Ar} \ln[P_{Ar} / (P_{Ar} - P_i)] / RT\Delta \quad (20)$$

где Δ – толщина стенки графитового тигля, задающая толщину диффузионного слоя; R – универсальная газовая постоянная.

Так как $P_i \ll P_{Ar}$, то $\ln[1/(1-P_i/P_{Ar})] \approx P_i/P_{Ar}$ и, следовательно, уравнение (20) можно записать в виде $N_i = D_i P_i / RT\Delta$. Тогда условие стационарности испарения примет вид

$$D_{A^{II}} P_{A^{II}} = 2 D_{B_2^{VI}} P_{B_2^{VI}} \quad (21)$$

Из данных, представленных на Рисунках 7 и 8, видно, что отношение коэффициентов диффузии $D_{A^{II}}/D_{B_2^{VI}}$ практически не зависит от давления инертного газа при постоянной температуре.

Уравнения (20) – (21) дают, например, для селенида цинка при температуре 1800 К, величины $K_0=0,43$, $P_{Se_2} = 0,049$ МПа, $P_{Zn} = 0,062$ МПа, что соответствует стационарной концентрации 49,95 % (ат.) цинка в ZnSe. Стехиометрической же концентрации 50,0 (ат.) Zn должны соответствовать $P_{Se_2} = 0,036$ МПа и

$$P_{Zn} = 0,072 \text{ МПа.}$$

Давления паров чистых компонентов, металлов и халькогенов, могут, как показано в [149] на примере Zn и Se₂, быть получены экстраполяцией низкотемпературных данных. Расчетные значения представлены в Таблице 10.

Таблица 10.

Значения давлений паров для некоторых металлов и халькогенов при различных температурах

Элемент	T , К	$P_{0,i}$, МПа	Примечания
Zn	1800	6,5	Экстраполяция данных [216] из [149]
Se ₂	1800	26,0	Экстраполяция данных [216] из [149]
Zn	2038	16,0	Экстраполяция данных [219]
S ₂	2038	50,1	Экстраполяция данных [218]
Cd	1678	8,1	Экстраполяция данных [216]
S ₂	1678	29,1	Экстраполяция данных [218]

Мольные объемы расплавов вычислены из наших экспериментальных данных и представлены в Таблице 3 раздела 1.2 главы 1.

Для сравнения результатов расчета с экспериментально наблюдаемыми составами кристаллов II-VI соединений требуются соответствующие методы анализа. В рамках данной работы для определения собственного состава ZnS, ZnSe и CdSe использованы отличающиеся хорошей воспроизводимостью весовые способы, основанные на окислении этих соединений до ZnO или CdO, соответственно.

Для количественного определения содержания цинка в ZnSe здесь был разработан способ, защищенный авторским свидетельством СССР [137], состоящий в окислении измельченной в микропорошок навески селенида цинка в потоке воздуха $\approx 8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$ при температуре 920-970 К в течение 30-40 мин. Образующийся оксид селена уносится потоком воздуха и в открытой лодочке из кварцевого стекла остается только ZnO. (Селен в остатке не обнаруживали химико-спектральным

анализом с чувствительностью лучше 0,01 % масс.) Содержание цинка [Zn], % (масс.) в исходном образце рассчитывают следующим образом:

$$[\text{Zn}] = m_{\text{ZnO}} \cdot A_{\text{Zn}} \cdot 100 / m_{\text{ZnSe}} \cdot M_{\text{ZnO}} \quad (22)$$

где A_{Zn} – атомная масса цинка, M_{ZnO} – молекулярная масса оксида цинка, m_{ZnO} и m_{ZnSe} – массы остатка окиси цинка и исходной навески ZnSe, соответственно.

Состав сульфида цинка определяли по весовому методу [221, с. 443], применяющему тот же подход, что и изложенный выше способ определения цинка в ZnSe. Навеска ZnS в этом случае прокаливается на воздухе поэтапно при температуре 1223-1273 К до получения остатка ZnO.

Содержание кадмия в CdSe определяли по способу [220], по сути близкому к методикам определения цинка в ZnSe и ZnS, так как анализ сводится к прокаливанию навесок селенида кадмия в потоке воздуха $\approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ при температуре $\approx 1000 \text{ К}$ до получения осадка CdO.

Погрешность определения содержания Zn или Cd этими способами в навесках $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ зависит от точности весового оборудования и массы навесок. Так, для исследуемых образцов массой 1 г., она составляет $\pm 0,02 \text{ \% (масс.)}$ при взвешивании на аналитических весах ВЛР-200. При использовании весов ВЛ-210 и увеличении массы навесок ошибку можно уменьшить до $\pm 0,01 \text{ \% (масс.)}$

Для исследования составов CdTe и ZnTe применяли способ полной экстракции теллура [222] в расплавах щелочей, а для CdS – выделения кадмия в виде CdCl_2 [221, с. 272]. Погрешность определения содержания искомого элемента в этих методах на уровне $\pm 0,02 \text{ \% (масс.)}$ и существенно уменьшить ее сложно, так как при увеличении массы навесок возможно неполное протекание реакций, а для небольших образцов обычно возрастает вклад ошибки взвешивания.

Ниже, в разделе 2.3, будет показано, что определяемые отклонения составов $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ от стехиометрии составляют $\approx 0,05 \text{ \% (ат.)}$ и более, то есть использованные методы анализа имеют точность, достаточную для сравнения результатов расчетов собственного состава с экспериментальными данными.

2.3. Изменение состава при вертикальной направленной кристаллизации по Бриджмену, изотермической выдержке расплавов и зонной плавке II-VI соединений

Как уже отмечалось в главе 1 и предыдущих разделах главы 2, $A^{II}B^{VI}$ — тугоплавкие материалы, химически агрессивные в расплавленном и газообразном состоянии. Давления их собственных паров над жидкой фазой в общем случае высоки и могут превышать 0,1 МПа (см. Таблицу 9). При испарении $A^{II}B^{VI}$ диссоциируют на компоненты A^{II} и B_2^{VI} , давления паров которых при температурах плавления II-VI соединений в большинстве случаев составляют десятки МПа (см. Таблицу 10). В этом разделе рассматривается изменение состава расплавов $A^{II}B^{VI}$ в процессах вертикальной направленной кристаллизации по Бриджмену, зонной плавки и изотермической выдержки расплавов в графитовых тиглях, проводимых под давлением инертного газа.

2.3.1. Вертикальная направленная кристаллизация и изотермическая выдержка расплавов II-VI соединений

Предположим, что

- в расплаве достигается полное перемешивание;
- раствор сверхстехиометрического компонента в расплаве — совершенный;
- равновесие газовой фазы с расплавом достигается мгновенно;
- содержание сверхстехиометрического компонента невелико, так что давление его пара над расплавом II-VI соединения $P_i \ll P_g$ (i — A^{II} или B^{VI} , P_g — давление инертного газа).

Тогда баланс массы при кристаллизации расплава с избытком компонента i при фиксированных температуре и давлении инертного газа будет описываться следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{dC_i}{dx} = \frac{C_i(1-k_i)S}{V} + \frac{C_i(A-E)F}{Vv} - \frac{(EP_{0,i}/P_{0,i}^0 - 0.5A)F}{VV_m v} \quad (23)$$

где C_i – концентрация компонента i в расплаве, x – положение фронта кристаллизации (текущая координата), k_i – коэффициент распределения компонента i , V – объем расплава, S – площадь поперечного сечения расплава, v – скорость роста, $P_{0,i}$ – равновесное давление пара компонента i над расплавом $A^{II}B^{VI}$, $P_{0,i}^0$ – равновесное давление пара компонента i над собственным расплавом, V_m – мольный объем расплава II-VI соединения, F – полная площадь поверхности испарения расплава, E – удельный поток испарения чистого избыточного компонента в данных условиях, A – стационарная скорость испарения другого компонента расплава.

В случае избытка A^{II} в расплаве

$$E = \delta D_{A^{II}} P_{0,A^{II}}^0 V_m / RT\Delta \quad \text{и} \quad A = \delta D_{B^{VI}} P_{0,B^{VI}} V_m / RT\Delta,$$

а при избытке B^{VI}

$$E = \delta D_{B^{VI}} P_{0,B^{VI}}^0 V_m / RT\Delta \quad \text{и} \quad A = \delta D_{A^{II}} P_{0,A^{II}} V_m / RT\Delta$$

где δ – коэффициент газопроницаемости графита, D_i – коэффициент диффузии паров компонента i в инертном газе, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, Δ – толщина стенки графитового тигля.

$$E - A \approx (D_{A^{II}} P_{0,A^{II}}^0 / RT\Delta) V_m \delta \quad (24)$$

в случае избытка A^{II} и

$$E - A \approx (D_{B^{VI}} P_{0,B^{VI}}^0 / RT\Delta) V_m \delta \quad (25)$$

в случае избытка B^{VI} .

Уравнение (23) допускает решение в двух различных приближениях:

1. Испарение одного из компонентов не приводит к дополнительному сдвигу от стехиометрии, то есть скорость его испарения A стационарна;

2. Коэффициент распределения одного из компонентов равен 1, а скорость испарения другого постоянна.

Первое приближение означает приравнивание к нулю последнего члена в уравнении (23), которое затем решается с введением длины кристалла L и определением высоты столба расплава $g=L-x$:

$$C_i = k_i C_{0,i} (1 - g)^{k-1+(E-A)/v} \times e^{-fL(E-A)g/Sv} \quad (26)$$

где f – периметр поперечного сечения расплава, $C_{0,i}$ – исходная концентрация компонента i в материале.

Уравнение (26) описывает спад концентрации сверхстехиометрического компонента C_i до нулевой величины. Однако можно видеть, что, при любых исходных концентрациях и любом соотношении технологических параметров, нулевое значение концентрации достигается лишь в самом конце кристалла, то есть при избытке компонента в исходном материале полного его удаления за счет испарения в процессе выращивания не происходит.

При втором допущении появляется возможность учитывать изменение объема расплава за счет испарения. Тогда уравнение (23) имеет решением выражение

$$(C_i - C_{i,qst})(C_i - C_{i,qst}) = \exp\left(-\frac{tf}{S} \delta D_i P_{0,i}^0 V_m / RT \Delta\right) \quad (27)$$

для выдержки расплава в изотермических условиях ($C_{i,qst}$ – квазистационарная концентрация избыточного компонента, t – время).

Испарение происходит квазистационарно, так как состав расплава лишь асимптотически приближается к стационарному и совпадает с ним точно при условии:

$$t = \left(\frac{S}{Af}\right) \ln\left(\frac{F}{S}\right) \quad (28)$$

то есть в конечный момент испарения.

Уравнение, описывающее изменение состава расплава при вертикальной направленной кристаллизации II-VI соединения имеет вид

$$\frac{C_i - C_{i,qst}}{C_{i,0} - C_{i,qst}} = (1 - g)^{(E-A)/v} \exp\left[-\frac{(E-A)Lfg}{vS}\right] \quad (29)$$

Расчетные составы расплавов $A^{II}B^{VI}$ совпадают с экспериментальными данными по составу кристаллов в пределах погрешности анализа, что, в частности, подтверждает предположение о близости величин коэффициентов распределения избыточных компонентов к единице.

На Рисунке 9 показано изменение собственного состава ZnSe по длине 7 кристаллов, выращенных модифицированным методом Бриджмена.

Из особенностей изменения составов других II-VI соединений можно отметить, что для сульфида цинка квазистационарный состав совпадает со стехиометрическим как при расчете, так и в пределах точности анализа содержания цинка в кристаллах.

Для теллуридов цинка и кадмия в экспериментах иногда наблюдаются локальные отклонения состава от расчетного, несколько превышающие погрешность анализа. Это связано с наличием включений теллура в кристаллах. Подробнее этот вопрос будет обсуждаться в главах 3 и 5 (раздел 5.3.5). Здесь отметим только, что такие включения обычно собраны в полосы; в этих местах кристалла концентрация Te превышает расчетную, а в промежутках между полосами она может быть и ниже вычисленной. Такая ситуация хорошо иллюстрируется графиком на Рисунке 10, где показано изменение содержания теллура по длине кристалла $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$, в котором были подобные полосы.

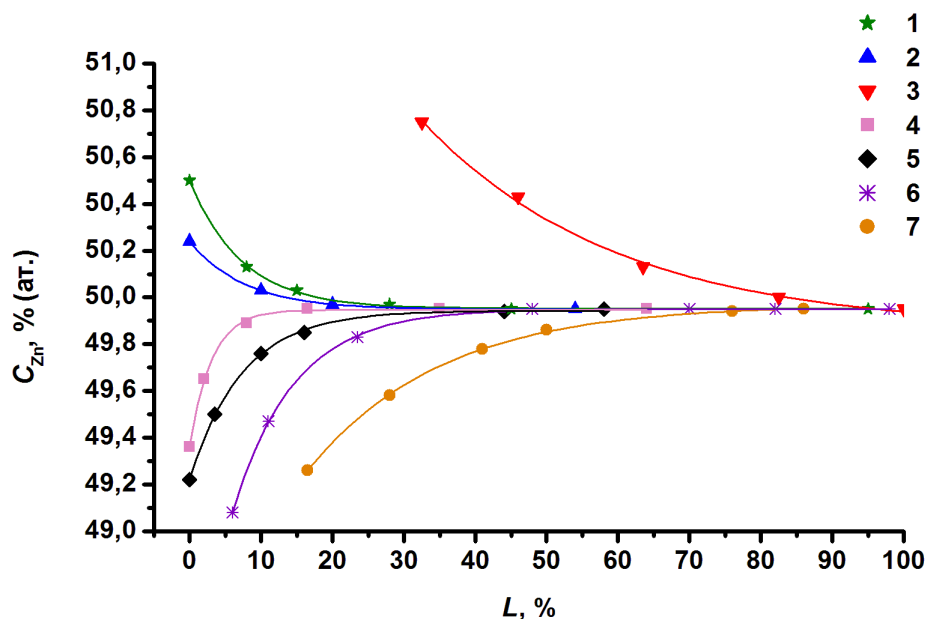


Рисунок 9. Изменение состава, выраженное в содержании цинка, по длине кристаллов ZnSe, выращенных вертикальным методом Бриджмена под давлением аргона 2.0 МПа. Точками показаны экспериментальные данные, нумерация соответствует нумерации опытов в Таблице 11. Соответствующие кривые – расчет.

На графике Рисунка 10 видно, что экспериментально определенные величины C_{Te} практически нигде не ложатся на расчетную кривую – они либо слегка превышают вычисленные значения, либо оказываются меньше них.

Таблица 11

Условия контрольных экспериментов к расчету состава ZnSe (см. также Рисунок 9). Во всех опытах давление Ar составляло 2,0 МПа.

№ опыта	v , мкм/с	E -А, мкм/с	L , м	f , м	S , м ²	$C_{0,Zn}$, % (ат.)	Δ , м
1	2,78	2,30	0,12	0,1256	$1,1256 \times 10^{-3}$	50,5	2×10^{-3}
2	2,78	2,30	0,12	0,1256	$1,1256 \times 10^{-3}$	50,24	3×10^{-3}
3	19,50	3,45	0,08	0,1067	$0,9070 \times 10^{-3}$	52,00	2×10^{-3}
4	2,78	5,93	0,12	0,1256	$1,1256 \times 10^{-3}$	49,36	3×10^{-3}

№ опыта	ν , мкм/с	$E-A$, мкм/с	L , м	f , м	S , м ²	$C_{0,Zn}$, % (ат.)	Δ , м
5	5,56	5,93	0,10	0,1256	$1,1256 \times 10^{-3}$	49,77	3×10^{-3}
6	5,56	5,93	0,08	0,1256	$1,1256 \times 10^{-3}$	49,22	3×10^{-3}
7	19,50	5,93	0,12	0,1256	$1,1256 \times 10^{-3}$	48,20	3×10^{-3}

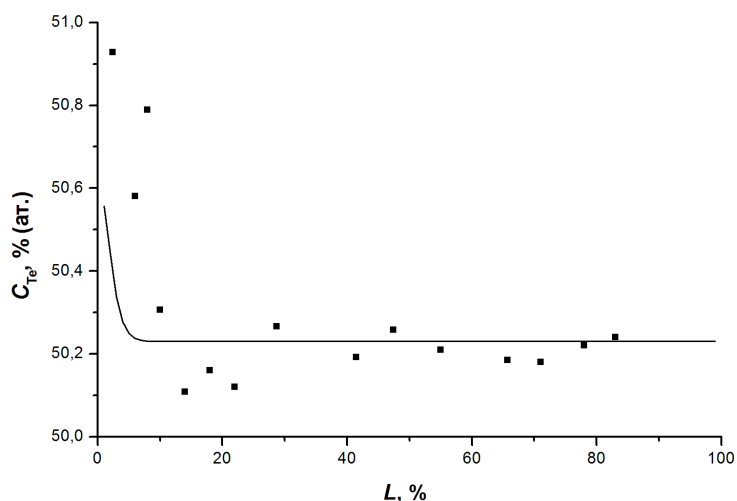


Рисунок 10. Изменение собственного состава, выраженное через содержание теллура, по длине кристалла $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$. Кривая – расчет, точки – экспериментальные данные о содержании Te.

Таким образом, предложенное аналитическое описание состава можно применять и для исследования тройных соединений на основе цинка, кадмия и халькогенов. Поскольку при этом системы рассматриваются как квазибинарные, то удовлетворительное совпадение с экспериментальными результатами наблюдается для тройных составов, температуры плавления которых достаточно низкие, а свойства элементов объединяемой пары относительно близки. Кроме (Cd,Zn)-Te к таким системам можно отнести, например, (Cd,Zn)-Se.

2.3.2. Вертикальная зонная плавка II-VI соединений

При вертикальной зонной плавке изменение содержания сверхстехиометрического компонента (A^{II} и/или B^{VI}) в расплаве $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ происходит за счет:

- диффузии паров компонентов через стенки тигля в инертный газ;
- кристаллизации расплава;
- подпитки зоны переплавляемым материалом исходного слитка.

Примем следующие упрощения, по сути близкие к допущениям Пфанна [206, 299] для зонной плавки:

- ширина зоны расплава, ее объем и поверхность испарения в процессе выращивания постоянны;
- диффузия в твердой фазе и испарение с ее поверхности пренебрежимо малы;
- в расплаве зоны достигается эффективное перемешивание;
- равновесие между жидкой и твердой фазами достигается мгновенно;
- коэффициент распределения сверхстехиометрического компонента постоянен и не зависит от концентрации;
- равновесие на границе между жидкой и газовой фазами и равновесие в газе типа $B_n \leftrightarrow nB$ устанавливается мгновенно;
- внешнее давление инертного газа много больше давления паров $A^{II}B^{VI}$ над расплавом;
- давление паров металла и халькогена на внешней поверхности тигля приравнивается к нулю из-за эффективного конвективного уноса паров инертным газом и осаждения их на охлаждаемых частях установки.

С учетом сделанных допущений изменение концентрации сверхстехиометрического компонента в расплаве при совместном действии трех указанных механизмов составит:

$$\frac{dC_i}{dx} = - \left(\frac{\Delta \Pi_i S_l V_m}{V_l v_p} \right) - \left(\frac{k_i}{l} \right) \times C_i + \frac{C_{0,i}}{l} \quad (30)$$

где C_i - текущая концентрация сверхстехиометрического компонента в расплаве (i - A^{II} , B^{VI}); V_m - мольный объем расплава; k_i - коэффициент распределения сверх-

стехиометрического компонента; $C_{0,i}$ - исходная концентрация сверхстехиометрического компонента; S_l - поверхность испарения; V_l - объем зоны расплава; x - расстояние, пройденное зоной; v_p - скорость движения зоны; $\Delta\Pi_i$ - разность потоков испарения металла и халькогена; l - длина зоны.

В правой части уравнения (30) первый член соответствует изменению концентрации за счет испарения с поверхности расплава, второй - за счет кристаллизации расплава, третий - за счет подпитки.

С учетом того, что растворение в расплаве и испарение сверхстехиометрического компонента происходит в атомарной форме, а диффузия в газе (для B^{VI}) - в молекулярной форме, разность потоков испарения:

$$\Delta\Pi_i = \delta(pN_{B_2^{VI}} + qN_{A^{II}}) \quad (31)$$

где δ - коэффициент газопроницаемости графита; $p=2$, $q=-1$ в случае избытка компонента B^{VI} в расплаве; $p=-2$, $q=1$ в случае избытка A^{II} ; N_i - поток диффузии i -го компонента.

С учетом (31) можно записать разность потоков испарения как:

$$\Delta\Pi_i = \delta D_i (aP_i - bK_0^b D P_i^m) / RT\Delta \quad (32)$$

где D_i - коэффициент диффузии паров i -го компонента в инертном газе при температуре T ; P_i - давление пара i -го компонента при температуре T ; $K_0 = P_{A^{II}} \sqrt{PB_2^{VI}}$ - константа равновесия паров с конденсированной фазой при этой температуре; R - универсальная газовая постоянная; Δ - толщина стенки графитового тигля; $a=2$, $b=1$, $m=-1/2$, $D = D_{A^{II}} / D_{B_2^{VI}}$ в случае избытка B^{VI} в расплаве и $a=1$, $b=2$, $m=-2$, $D = D_{B_2^{VI}} / D_{A^{II}}$ в случае избытка A^{II} .

Расчетная зависимость $\Delta\Pi_i=f(P_{Ar})$ для случая ZnSe с избытком селена представлена графиком на Рисунке 11.

Поскольку раствор компонента i в расплаве полагается совершенным, то:

$$P_i = (1 - C_i)P_{0,i} + C_i P_{0,i}^0 \approx P_{0,i} + C_i P_{0,i}^0 \quad (33)$$

где $P_{0,i}$ – равновесное давление паров компонента i над расплавом $A^{II} B^{VI}$; $P_{0,i}^0$ – равновесное давление паров элемента i над собственным расплавом; C_i – концентрация компонента i в расплаве (в атомных долях);

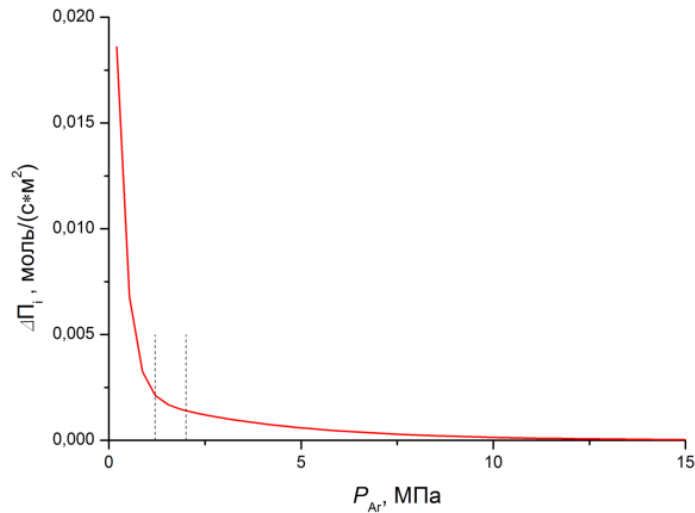


Рисунок 11. Расчетная зависимость $\Delta\Pi_i = f(P_{Ar})$ для случая ZnSe с избытком селена 0,05 % (ат.); толщина стенки тигля $1 \cdot 10^{-3}$ м. Пунктирными линиями показан технологический интервал значений P_{Ar} при выращивании кристаллов ZnSe.

Весь процесс зонной плавки состоит из трех стадий:

I. Выдержка первой зоны. На этом этапе зона выдерживается без движения в течение времени τ . Изменение концентрации сверхстехиометрического компонента происходит только за счет диффузии его через стенки тигля. Концентрация меняется от исходной в материале $C_{0,i}$ до промежуточной $C_{y,i}$, которая, в свою очередь, является начальной для следующей стадии процесса:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = - \frac{\Delta\Pi_i S_l V_m}{V_l} \quad (34)$$

Изменение концентрации сверхстехиометрического компонента можно определить через изменение парциального давления компонента над расплавом. Из уравнения (34), с учетом (31) и (33):

$$\frac{dP_i}{d\tau} = - \frac{\delta D_i S_l V_m P_{0,i}^0 (aP_i - bK_0^b DP_i^m)}{RTV_l \Delta} \quad (35)$$

И тогда решение (35):

$$P_{i(C_{y,i})} = \left[P_{i(C_{0,i})}^n \times \exp\left(-\frac{3P_{0,i}^0 S_l V_m D_i \delta \tau}{V_l RT \Delta}\right) + cK_0^b D \left(1 - \exp\left(-\frac{3P_{0,i}^0 S_l V_m D_i \delta \tau}{V_l RT \Delta}\right)\right) \right]^h \quad (36)$$

где $n=3/2$, $c=1/2$, $h=2/3$ в случае избытка халькогена и $n=3$, $c=2$, $h=1/3$ в случае избытка металла; $P_{i(C_{0,i})}$ - парциальное давление паров i -го компонента при его исходной концентрации; $P_{i(C_{y,i})}$ - парциальное давление паров i -го компонента при его промежуточной концентрации.

II. Движение зоны. С момента начала движения зоны изменение концентрации сверхстехиометрического компонента происходит за счет испарения, кристаллизации расплава и подпитки зоны расплавом. Соответствующее уравнение можно получить, объединяя (30) с (31) и (32):

$$\frac{dP_i}{dx} = -A_i (aP_i - bK_0^b DP_i^m) - \frac{k_i P_i}{l} + \frac{k_i P_{0,i}}{l} + \frac{P_{i(C_{0,i})} - P_{0,i}}{l} \quad (37)$$

где $A_i = D_i \delta S_l V_m P_{0,i}^0 / RTV_l v_p \Delta$

На данной стадии концентрация меняется от $C_{y,i}$ до стационарной $C_{st,i}$, при достижении которой $dP_i/dx = 0$ и уравнение (37) принимает вид:

$$-(aA_i + k_i/l)P_{i(C_{st,i})} + A_i bDK_0^b P_{i(C_{st,i})}^m + \left[(k_i - 1)P_{0,i} + P_{i(C_{0,i})} \right] / l = 0 \quad (38)$$

где $P_{i(C_{st,i})}$ - парциальное давление паров i -го компонента при его стационарной концентрации.

III. Направленная кристаллизация последней зоны. На этой стадии концентрация сверхстехиометрического компонента спадает от стационарной асимптотически приближаясь к квазистационарной, определяемой из соотношения потоков испарения металла и халькогена условием (21) $P_{A''} / P_{B_2^{VI}} = 2D_{B_2^{VI}} / D_{A''}$.

Расчеты стационарной концентрации сверхстехиометрического компонента по уравнению (38) показывают, что она определяется, главным образом, двумя независимыми параметрами – исходной концентрацией сверхстехиометрического компонента в материале и объединенным технологическим параметром $lS_l / (V_l v_p)$. На графике Рисунка 12 приведена расчетная зависимость стационарной концентрации A'' в $A''B^{VI}$ от $lS_l / (V_l v_p)$ при различных исходных концентрациях A'' (на примере ZnSe). На Рисунке 13 показана зависимость $C_{st,A''}$ от $C_{0,A''}$ при фиксированном отношении $lS_l / (V_l v_p)$. (На примере ZnSe; кривая – расчет, точки – экспериментальные данные). Расчет совпадает с экспериментом в пределах точности анализа. Приведенные данные соответствуют варианту вертикальной зонной плавки без выдержки первой зоны ($\tau=0$). Коэффициент распределения при расчете принят равным единице, как и в случае кристаллизации по модифицированному методу Бриджмена, рассмотренной в разделе 2.3.1.

Вычисления показывают, что достижение стехиометрического стационарного состава $A''B^{VI}$ возможно лишь при избытке в исходном материале компонента с бóльшим коэффициентом диффузии паров в инертном газе. При этом состав расплава и соответствующий ему состав кристалла приближаются к заданному стационарному лишь асимптотически.

Как и в случае вертикальной направленной кристаллизации по методу Бриджмена (раздел 2.3.1.) предложенное аналитическое описание изменения состава расплава при зонной плавке может быть применено и для некоторых тройных халькогенидов металлов II группы. На графике Рисунка 14 представлены примеры расчетных зависимостей стационарных концентраций теллура в $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$ от объединенного технологического параметра при двух заданных значениях исходного содержания Te в загрузке.

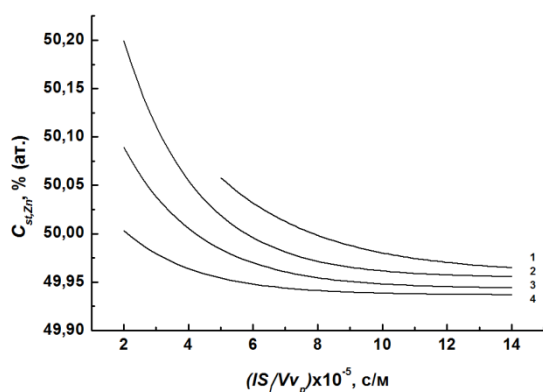


Рисунок 12. Расчетные зависимости стационарной концентрации цинка в ZnSe от $lS_l/(V_l v_p)$ при исходных концентрациях Zn 52; 51,5; 51,0 и 50,5 % (ат.) для кривых 1, 2, 3 и 4, соответственно

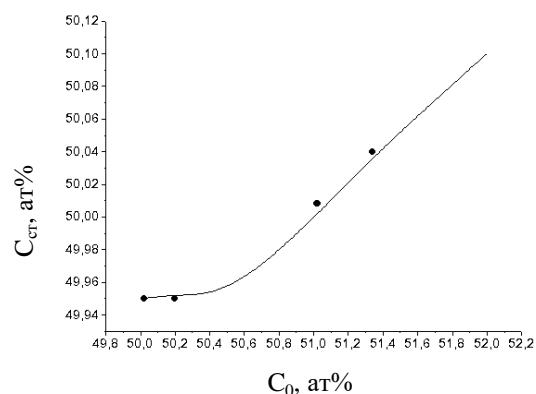


Рисунок 13. Зависимость стационарной концентрации цинка в ZnSe от его исходной концентрации при $lS_l/(V_l v_p) = 3,6 \times 10^5$ c/м. Кривая - расчет, точки - экспериментальные данные анализа состава

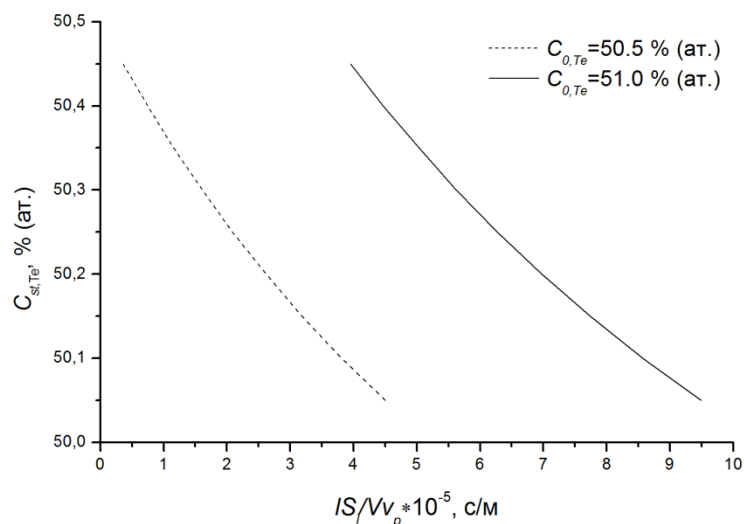


Рисунок 14. Расчетные зависимости стационарной концентрации теллура в $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$ от $lS_l/(V_l v_p)$ при исходных концентрациях Te 50,5 и 51,0 % (ат.)

На графике Рисунка 15 представлено сравнение расчетной зависимости значений объединенного технологического параметра, необходимых для получения стехиометрического состава $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$, от исходной концентрации Te, с экспериментальными результатами, полученными при выращивании четырех кристаллов. Условия контрольных экспериментов представлены в Таблице 12.

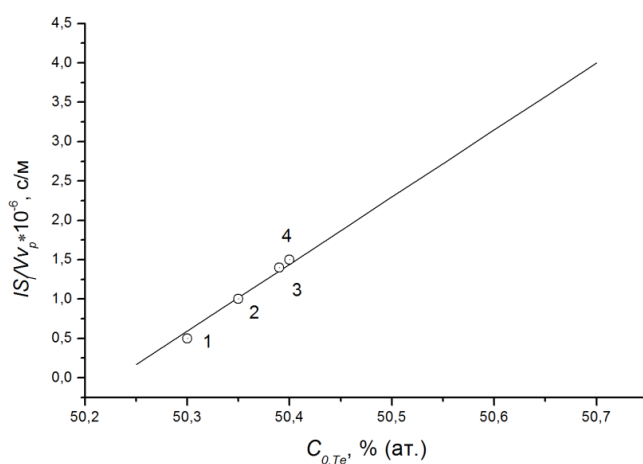


Рисунок 15. Зависимость значений объединенного технологического параметра, необходимых для получения стехиометрического состава $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$, от исходной концентрации Te. Кривая – расчет; точками показаны результаты анализа состава для четырех кристаллов. Нумерация точек соответствует номерам опытов в Таблице 12.

Таблица 12.

Условия контрольных экспериментов по выращиванию кристаллов $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$ (к Рисунку 16).

№ опыта	$C_{0,Te}$, % (ат.)	$lS_l/(V_l v_p)$, с/м	l , м	v , м/с	Поперечное сечение зоны
1	50,30	$5,0 \cdot 10^5$	0,015	$2,40 \cdot 10^{-6}$	$\varnothing 5,0 \cdot 10^{-2}$ м
2	50,35	$1,0 \cdot 10^6$	0,020	$1,85 \cdot 10^{-6}$	$0,22 \times 0,024$ м
3	50,39	$1,4 \cdot 10^6$	0,025	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$\varnothing 5,0 \cdot 10^{-2}$ м
4	50,40	$1,5 \cdot 10^6$	0,020	$2,44 \cdot 10^{-6}$	$0,12 \times 0,012$ м

Уравнения, описывающие изменение состава расплава при вертикальной зонной плавке нестехиометрично испаряющегося соединения $A^{II}B^{VI}$, могут служить для расчетов отклонений состава кристаллов от стехиометрического или для выбора технологических параметров процесса при выращивании кристаллов заданного собственного состава, в том числе, и при наличии непрореагировавших компонентов в исходном материале.

При этом следует учитывать особенности как самого процесса, так и физико-химических свойств II-VI соединений. Как было показано в разделе 2.3.1, существует условие стационарности испарения (21), которое задает квазистационарный состав расплава. Из данных, например, представленных на Рисунке 9, хорошо видно, что, независимо от состава исходной загрузки, состав расплава (и совпадающий с ним состав кристалла) всегда будет асимптотически стремиться к квазистационарному в процессах вертикальной направленной кристаллизации по Бриджмену. Расчетные и экспериментальные значения концентраций избыточного компонента при квазистационарных составах бинарных II-VI соединений приведены в Таблице 13.

Таблица 13.

Величины концентраций избыточного компонента при квазистационарных составах бинарных II-VI соединений (i – избыточный компонент).

$A^{II}B^{VI}$	T, K	P_{Ar}, MPa	i	$C_{qst, i}, \% (ат.), \text{ расчет}$	$C_{qst, i}, \% (ат.), \text{ эксперимент}$
ZnS	2050	5	S	0,00002	$0,00 \pm 0,02$
ZnSe	1800	2	Se	0,049	$0,05 \pm 0,01$
ZnTe	1580	10	Te	0,230	$0,23 \pm 0,02$
CdS	1680	5	Cd	0,033	$0,03 \pm 0,02$
CdSe	1515	5	Cd	0,023	$0,02 \pm 0,02$
CdTe	1370	10	Te	0,221	$0,22 \pm 0,02$

Основное преимущество вертикальной зонной плавки состоит в том, что она позволяет получать набор стационарных составов, отличных от квазистационарного, который тоже существует в этом процессе в силу условия (21). Рисунок 16 схематически иллюстрирует основные ситуации, возможные при зонной плавке. На этой схеме прямой линией 0,0 показан стехиометрический состав произвольного II-VI соединения, для которого квазистационарная композиция, показанная линией $C_{qst, i}$, не совпадает со стехиометрической. (Как отмечалось в разделе 2.3.1, эти составы совпадают только для сульфида цинка). Если исходная загрузка обогащена компонентом i (составы $C_{0, i-1}$ и $C_{0, i-2}$ на Рисунке 16), что возможно как при выращивании кристалла с выдержкой первой зоны, так и без неё, то при соответствующих технологических параметрах процесса можно получить набор стационарных составов (например, две верхние кривые на Рисунке 16). При этом приближение соотношения компонентов к стационарному будет асимптотическим. Кроме того, при любых $C_{0, i} > C_{qst, i}$, получить стационарный состав с содержанием компонента i ниже $C_{qst, i}$ будет невозможно. Если концентрация i в стационарном составе не совпадает с $C_{qst, i}$, то при кристаллизации последней зоны соотношение компонентов расплава в ней будет стремиться к $C_{qst, i}$, как показано на верхней кривой графика на Рисунке 16.

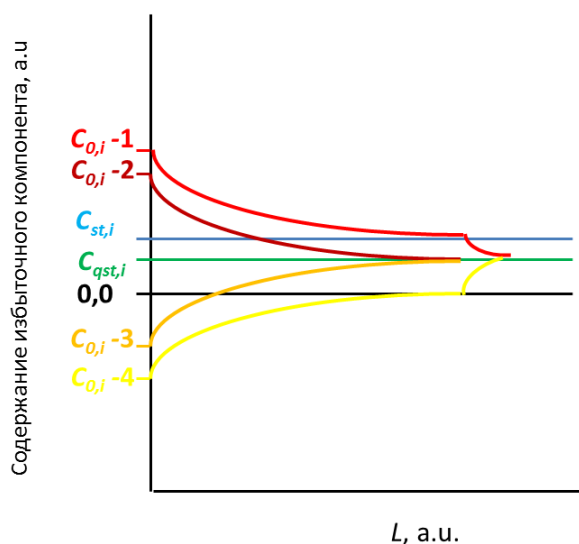


Рисунок 16. Схематичное изображение изменения состава II-VI соединений при вертикальной зонной плавке под давлением инертного газа.

Если же исходный состав обеднен компонентом i относительно $C_{qst,i}$, чему на графике Рисунка 16 соответствуют стартовые концентрации $C_{0,i}-3$ и $C_{0,i}-4$, то набор стационарных концентраций может включать и стехиометрическую, как показано желтой кривой на схеме. При этом состав материала при кристаллизации последней зоны будет стремиться к квазистационарному, определяемому условием (21). Получение же составов с концентрацией компонента i большей, чем $C_{qst,i}$, в этом случае невозможно.

Поскольку приближение соотношения компонентов к стационарному асимптотическое, то для характеристики состава желательно задаться критерием, определяющим его соответствие заданному значению. В данной работе им служило совпадение в пределах погрешности анализа состава кристаллов ($\pm 0,01-0,02$ %, см. также раздел 2.2). С такой точностью удавалось получать кристаллы II-VI соединений, имеющие заданный, в том числе, стехиометрический состав примерно на 60 % длины буль. (Для ZnS, у которого квазистационарный состав совпадает со стехиометрическим, — до 70-75 %, так как в этом случае отсутствует изменение состава при кристаллизации последней зоны расплава).

При практическом выращивании обычно требуется получение кристаллов заданного стационарного состава и тогда расчеты упрощаются, так как объеди-

ненный технологический параметр в этом случае связан с исходной концентрацией компонента i в материале уравнением прямой линии

$$lS_l/(V_l v_p) = \left[\frac{RTP_{0,i}^0 \Delta}{4\delta V_m D_i (P_{0,i}^3 - 2DK_0^2)} \right] C_{0,i}$$

что иллюстрируется, например, графиком на рисунке 15. В реальных процессах часть технологических параметров фиксирована – как правило, постоянны соотношения lS_l/V_l и величины температуры, давления инертного газа, Δ и δ . Следовательно, постоянны и D_i , $P_{0,i}$ и $P_{0,i}^0$. Выражения для выбора параметров в этом случае упрощаются до формул вида $v_p = W/C_{0,i}$, где W – константа, а значения скорости должны находиться в технологически допустимом интервале, как показано на рисунке 17 (для получения цилиндрического кристалла ZnSe диаметром 40 мм).

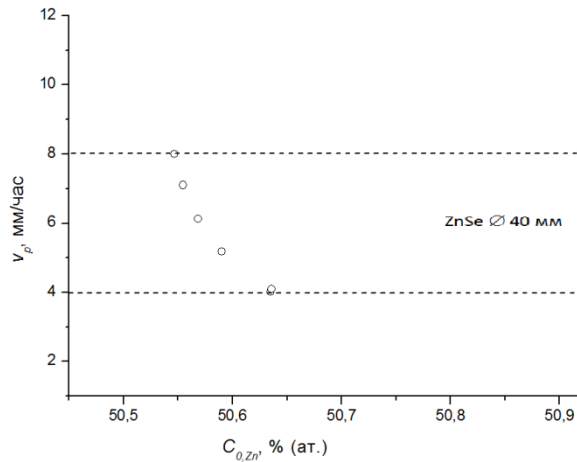


Рисунок 17. Зависимость скорости движения зоны от исходной концентрации цинка в ZnSe; случай выращивания кристалла со стехиометрическим расчетным составом. Точки – экспериментальные данные. Пунктирными линиями ограничен технологически допустимый интервал скоростей при диаметре кристалла 40 мм и высоте зоны 40 мм.

Практическую ценность применения зонной плавки для выращивания кристаллов $A^{II}B^{VI}$ из расплава можно продемонстрировать на следующем примере.

На Рисунке 18 представлен спектр пропускания инфракрасного излучения полированными образцами теллурида кадмия.

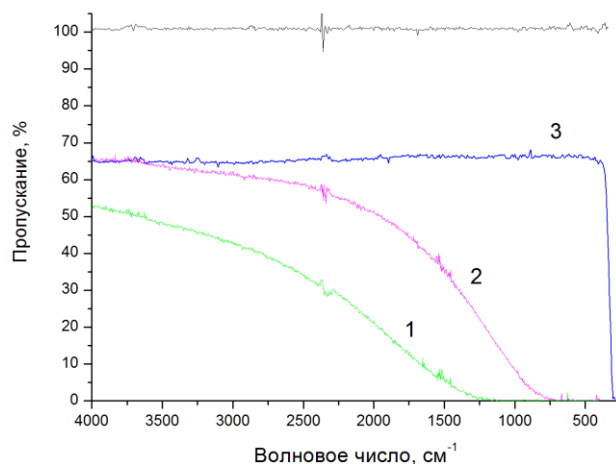


Рисунок 18. Спектры пропускания ИК излучения CdTe при комнатной температуре. Толщина образцов 5 мм.

Кривая 1 на Рисунке 18 – спектр образца из кристалла, выращенного зонной плавкой так, что CdTe содержит избыток кадмия, являющегося донорной примесью, в $\approx 0,05$ % (ат.) Этот образец имеет *n*-тип проводимости и удельное сопротивление 100 Ом·см, и, соответственно очень большое поглощение ИК излучения на свободных носителях. За счет этого материал практически непрозрачен при длинах волн свыше 5,5 мкм. Кривая 2 – спектр образца из кристалла, выращенного модифицированным методом Бриджмена, то есть имеющего состав, обогащенный теллуrom, являющимся акцепторной примесью. Этот материал имеет *p*-тип проводимости, удельное сопротивление $1 \cdot 10^3$ Ом·см, и тоже демонстрирует высокое поглощение в ИК диапазоне – образец непрозрачен при длинах волн свыше 13 мкм. Кривая 3 – спектр образца из кристалла, выращенного зонной плавкой так, чтобы расчетный стационарный состав совпадал со стехиометрическим. Этот CdTe имеет удельное сопротивление $3 \cdot 10^9$ Ом·см и высокую прозрачность в ИК диапазоне; поглощение на свободных носителях в спектре не регистрируется (при толщине образца 5 мм).

2.4. Выводы

В главе 2 предложено аналитическое описание изменения собственного состава II-VI соединений при изотермической выдержке расплава, вертикальной направленной кристаллизации модифицированным методом Бриджмена и вертикальной зонной плавке под давлением инертного газа. Результаты расчета состава с применением разработанной модели совпадают с экспериментальными данными в пределах погрешности анализа. Показано, что при выращивании $A^{II}B^{VI}$ способом Бриджмена, существует квазистационарный состав, к которому стремится состав кристалла, а в процессах зонной плавки можно получать стационарные составы, отличающиеся от квазистационарного, в том числе, и стехиометрический. При этом приближение состава кристалла к стационарному является асимптотическим. Предложенная модель позволяет рассчитывать собственный состав по данным о содержании компонентов в загрузке и технологических параметрах процесса или выбирать исходный состав и параметры для получения материала заданного состава.

Глава 3. Проблемы возникновения пор (пузырей) и включений собственных компонентов в кристаллах широкозонных халькогенидов металлов, выращенных из расплава

3.1. Возможные причины образования пор (пузырей) и включений собственных компонентов в кристаллах халькогенидов металлов, выращенных из расплава

Кристаллы халькогенидов металлов, выращенные из расплава под давлением инертного газа, практически всегда содержат крупные, иногда диаметром до $\approx 1 \cdot 10^{-3}$ м, поры (пустоты), либо включения одного из компонентов в виде второй фазы, имеющие сопоставимые размеры. В разделе 3.2, на Рисунке 19, показаны примеры пор и включений в различных кристаллах.

К моменту начала исследований, выполненных в данной работе, однозначное мнение о природе пор и включений в литературе отсутствовало. Часто полагалось, что поры – это пузырьки инертного газа, сформировавшиеся в расплаве и захваченные фронтом кристаллизации. Так, авторы [225] считали, что поры в кристаллах ZnSe, выращенных из расплава под давлением аргона, выполнены только им, что, по мнению исследователей, подтверждалось зависимостью их содержания от давления Ar. К аналогичным выводам пришли исследователи в [226], показавшие, что поры в ZnSe, полученном из расплава, являются отрицательными кристаллами с полной или частичной огранкой сфалерита. Максимальный линейный размер таких включений, указанный в этой статье, составляет 30 мкм. В [226] полагается, что поры заполнены аргоном, так как они рассеивают, но не поглощают излучение ИК диапазона. В [227] отмечено наличие пузырьков в селениде цинка, выращенном по методу Бриджмена под давлением азота 9 МПа, и указано на зависимость размеров включений от скорости роста, но не сделано предположений об их природе. Авторы [228], также получавшие ZnSe под давлением

N_2 , обнаруживали до 120 ppmw азота в кристаллах, что, по их мнению, подтверждало образование пор из газовых пузырьков, заполненных N_2 , захваченных из расплава. В цитируемой работе не указано давление азота в установке и отсутствует информация о синтезе ZnSe и материале тигля, в котором выращивали единственный исследованный кристалл. Воспользовавшись методикой расчета растворимости газов в расплавах II-VI соединений, описанной в главе 1 (раздел 1.3), можно показать, что найденная концентрация N_2 соответствует его возможному содержанию в жидком ZnSe при давлении 2,0 МПа. Согласно [249] растворимость газов в твердых телах намного меньше, чем в их расплавах и большая часть газа должна оттесняться фронтом кристаллизации. Азот практически не взаимодействует с расплавом ZnSe и иногда используется вместо инертных газов при выращивании кристаллов [227-228]. Можно предположить, что источником значительного содержания N_2 в ZnSe, обнаруженного в [228], может являться не азот в виде газа, а, например, нитрид бора, периодически использовавшийся в это время при синтезе и выращивании селенида цинка в качестве материала контейнеров или пиролитического покрытия на тиглях [230-231]. В следствие от этой практики в основном отказались, так как взаимодействие расплава ZnSe с BN приводит к легированию кристаллов азотом, являющимся акцепторной примесью [233].

На самом деле, введение примесей газов в халькогениды металлов является сложной задачей, особенно при выращивании кристаллов из расплава. Осуществить легирование непосредственно соответствующим элементом, как правило, не удастся, поэтому используются лигатуры из соединений, содержащих требуемую добавку. Например, для легирования ZnS, ZnSe и CdS кислородом при росте из расплава в загрузку вводят B_2O_3 или ZnO [234]. С целью легирования ZnSe азотом применяют молекулярно-лучевую эпитаксию с использованием металлоорганических компонентов [233]. Хлор в CdTe, получаемый из жидкой фазы, вводят в виде добавки $CdCl_2$ в исходную загрузку [235]. Максимально достигнутые уровни легирования обычно не превышают 10^{19} см^{-3} [233-235]. Учитывая это, также можно поставить под сомнение возможность введения газовой примеси в элементар-

ном или молекулярном виде в концентрациях, достаточных для формирования значительного количества газовых пузырей в кристаллах II-VI соединений. Тем не менее, многие исследователи продолжают придерживаться такой точки зрения.

В обзоре [13] собраны данные о включениях и преципитатах селена в ZnSe с отклонением состава от стехиометрии к избытку халькогена. Под преципитатами понимают выделения второй фазы селена, образовавшиеся в кристалле вследствие ретроградной растворимости (фазовая диаграмма ZnSe, включая область гомогенности, рассмотрена в [166, 198, 202, 236-238, 260-262]) . При помощи электронной микроскопии установлено, что их размеры не превышают 30 нм. Под включениями понимаются агрегаты размером 1-25 мкм, предположительно образовавшиеся при захвате из расплава жидких пузырьков селена. Необходимо отметить, что подобное явление не упоминается в других источниках, и, очевидно, противоречит известным данным о свойствах селена, который при температуре плавления представляет собой сверхкритический газ, что известно из [224] и подтверждено в данной работе (глава 1, раздел 1.3). В [13] описаны и поры (пустоты) в кристаллах ZnSe, при этом, со ссылкой на [149, 166, 200, 227-228] и ряд других источников утверждается, что в научной литературе достигнут консенсус о причинах возникновения пор в ZnSe, полученном из расплава, – а именно, пустоты образованы за счет захвата фронтом кристаллизации пузырьков инертного газа.

При этом в [13] не рассматривались работы, известные на момент написания обзора и противоречащие такому утверждению. К этим исследованиям можно отнести [150], где обнаруживали конденсированный селен на стенках пустот в кристаллах ZnSe, выращенных методом Стокбаргера под давлениями Ar и He 1÷10 МПа. Также [158], где сделано предположение, что наличие пор в CdS, выращенном из расплава под давлением, связано с частичной диссоциацией сульфида кадмия. Авторы [229] полагали, что поры в CdS, полученном из расплава, можно рассматривать как результат коагуляции вакансий серы и кадмия.

Более определенное мнение сложилось в работах, рассматривавших включения в теллуридах цинка и кадмия, так как эти материалы часто содержат крупные включения теллура в значительном количестве, что отмечалось еще в ранних

работах по выращиванию кристаллов методом Бриджмена под давлением инертного газа, например, в [239, 246]. С дальнейшим развитием этого способа, на длительное время ставшего основным для выращивания крупных, до 8-12 кг, кристаллов CdTe и, в особенности, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ из расплава [241], наличие включений второй фазы компонентов стало отмечаться во многих исследованиях. Так, в [240] было показано, что включения присутствуют при избытке как кадмия, так и цинка в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, а их концентрация может достигать 10^4 см^{-2} при отклонении состава от стехиометрии в сторону металла и $3,5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ при избытке халькогена. Размеры включений в большинстве случаев не превышают 30-150 мкм [242-243].

В целом, применительно к теллуридам цинка и кадмия, существует понимание, что эти включения можно подразделить на 10-50 нм преципитаты, выпадающие в кристалле вследствие ретроградной растворимости (области гомогенности в системах Cd-Te и Zn-Te представлены в [245]), и существенно более крупные включения, с формой, часто близкой к сферической с признаками огранки, с типичными диаметрами 30-150 мкм, захватываемые из расплава в виде жидких включений [243].

В данной работе не ставится цель рассматривать собственно процесс формирования пузырьков или включений в расплаве, а также захват их фронтом кристаллизации – изучаются только причины их появления в кристаллах. Однако информация о современных воззрениях на возникновение, рост и распределение пузырей, а также на захват фронтом кристаллизации газовых, жидких и твердых включений может потребоваться в ходе исследования. Поэтому целесообразно проанализировать и соответствующую научную литературу.

Образование газовых пузырей в расплаве при кристаллизации подробно рассмотрено в работе [247], где основное внимание уделено гомогенному зарождению, а также рассмотрена его скорость J :

$$J = A \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right), A = \left(\frac{\alpha C_l V_v}{V_g}\right) (2\sigma/\pi M)^{0,5} \quad (39)$$

где α - коэффициент, учитывающий часть молекул, покидающих объем жидкости и уходящих в газовую фазу; C_l - мольная концентрация газа в жидкости; V_v - объем вакансий в жидкости ($C_l \cdot V_v \approx 1$); $V_g = kTz/P_g$ - молекулярный объем критического зародыша; z - фактор сжатия ($z=1$ для идеальных газов); P_g - давление внутри критического зародыша; σ - поверхностная энергия границы газ-жидкость; M - мольная масса газа; ΔF - свободная энергия образования зародыша критических размеров; k - постоянная Больцмана; T - температура.

Далее в [247] рассматривается гетерогенное зарождение на плоской поверхности твердой фазы с учетом изменения ΔF , подходы к оценке величины P_g , сегрегация газовой примеси при кристаллизации. Особое внимание уделено зарождению газовых пузырей в жидкой фазе при росте кристалла по методу Бриджмена. При этом показано, что тенденция к образованию пузырьков в таком процессе возрастает, так как сегрегация вызывает увеличение поверхностной концентрации газа, а масса жидкости убывает.

Изменение объема изолированной газонаполненной полости в ньютоновской среде теоретически и экспериментально изучено в [248, 269] для случаев, когда скорость процесса лимитируется диффузией газа и вязким течением вещества матрицы. В частности, в этих работах показано, что, при полном перемешивании расплава, скорость роста газового пузырька не зависит от его радиуса. Авторы [249] рассмотрели выделение газа, формирование и захват газовых пузырьков на фронте кристаллизации из расплава при установившейся стационарной концентрации газа перед фронтом в типичной для такой системы ситуации с коэффициентом распределения меньше 1. На основании экспериментов количественно рассмотрены основные характеристики пузырей (частота зарождения, средние размеры, концентрация) в зависимости от скорости движения фронта. Важно отметить, что в [249] экспериментально продемонстрировано, что при определенных условиях, особенно при малых скоростях кристаллизации, захваченное фронтом газовое включение может сохранять контакт с жидкой фазой и служить стоком для газа. При этом в твердой фазе образуются вытянутые по направлению роста кристалла газонаполненные каналы.

В [250] теоретически показано, что для образования пор в виде отрицательных кристаллов в твердой фазе не обязателен захват кристаллом газового пузырька – при испарении летучего компонента возможно создание концентрации вакансий, превышающей равновесную. Тогда систему можно рассматривать как пересыщенный раствор вакансий в твердом теле, а объединение вакансий может приводить к появлению пор. Из результатов [250] стабильный радиус r таких пустот должен быть $r \approx 2\sigma(a^3/kT)$, где σ – поверхностная энергия, a – параметр решетки. То есть для II-VI соединений и твердых растворов на их основе величина $r \leq 1$ нм при $T=300$ К. Для сравнения, в рассмотренной выше работе [226], максимальный линейный размер пор в ZnSe составляет 30 мкм. Отсюда, в частности, следует вероятная неправомерность уже упомянутого предположения [229] о том, что все поры, наблюдаемые в CdS, могут быть результатом коагуляции вакансий.

Взаимодействие газовых пузырьков с фронтом кристаллизации изучено в [251], где показано существование критического радиуса включения, при котором происходит его захват. В [252] рассмотрено вхождение инородных частиц в кристалл, растущий из расплава. Из результатов, в частности, следует существование критической скорости захвата частицы фиксированного размера. Этот вывод не противоречит результатам [251], но такой подход более удобен в ситуации, когда размер включения постоянен (тогда как газовый пузырек изменяет свои размеры, например, диффузионным путем). Влияние теплопроводности макрочастицы на ее захват фронтом кристаллизации учтено в [253], где теоретически показано, что для теплоизолирующих частиц критические скорости выше, чем для теплопроводящих, т.е., имеющих теплопроводность выше, чем у расплава.

Заклучая обзорную часть данной главы, можно сказать, что к моменту начала исследований научные основы рассмотрения процессов формирования пузырьков или включений в расплаве, а также захвата их фронтом кристаллизации и распределения в твердой фазе уже были созданы. Применительно к теллуридам цинка и кадмия уже было установлено, что кристаллы этих веществ, выращенные из расплава, содержат включения собственных компонентов, которые можно подразделить на 10-50 нм преципитаты, выпадающие в кристалле вследствие ретро-

градной растворимости, и включения с размерами до 30-150 мкм, захватываемые из расплава в виде жидких пузырей. Что же касается пор (пустот) в кристаллах сульфидов и селенидов цинка и кадмия, обычно имеющих размеры в десятки микрон, то единого мнения об их природе сформировано не было.

В этой главе будет экспериментально показано, что поры в кристаллах халькогенидов Zn и Cd, выращенных из расплава под давлением инертного газа, являются результатом захвата фронтом кристаллизации газовых пузырей, образованных парами собственных компонентов и, таким образом, процессы их формирования, роста и распределения тесно связаны с отклонением состава жидкой фазы от стехиометрии, рассматривавшимся в главе 2. Представленные ниже результаты опубликованы в работах [31-32, 37, 40-41, 74, 128].

3.2. Экспериментальное исследование природы пор (пузырей) в кристаллах некоторых халькогенидов металлов, выращенных из расплава. Получение кристаллов с низким содержанием пор

Из анализа литературных данных о причинах образования пор (пузырей, пустот) и включений собственных компонентов в кристаллах II-VI соединений, выращенных из расплава под давлением инертного газа, представленного в разделе 3.1, следует, что:

- крупные, с размерами до 30-150 мкм, включения второй фазы собственных компонентов в кристаллах теллуридов цинка и кадмия и твердых растворов на их основе рассматриваются, главным образом, как результат отклонения собственного состава материала от стехиометрии в процессе выращивания;
- мелкие, с размерами ≤ 30 нм, преципитаты обоснованно считаются выделениями, образовавшимися за счет ретроградной растворимости и это явление присуще всем II-VI соединениям;

— вопрос о природе пор в селенидах и сульфидах цинка и кадмия остается открытым.

Поэтому именно причины образования пор в ZnS, ZnSe, CdS, CdSe и твердых растворах на их основе представляют наибольший интерес для исследования. На Рисунке 19 представлены фотографии кристаллов ряда халькогенидов металлов, содержащих значительное количество включений собственных компонентов или пор. Для получения таких концентраций пор и включений кристаллы выращивали специально, в условиях, максимально благоприятных для формирования этих дефектов. Условия получения буль с низким содержанием пор будут обсуждаться ниже в этом разделе.

Физико-химические свойства халькогенидов металлов весьма близки, особенно это относится к II-VI соединениям. Поэтому наличие в относительно легкоплавких теллуридах металлов крупных включений собственных компонентов позволяет предположить, что образование пор в более тугоплавки сульфидах и селенидах также может быть связано с отклонением собственного состава соединений от стехиометрии.

Возможность получения кристаллов с очень большим содержанием пор, как, например, в CdS на Рисунке 19с, вызывает определенные сомнения в том, что полости образованы путем захвата фронтом кристаллизации пузырей, заполненных инертным газом. Учитывая, что, как показано в разделе 1.3 главы 1, рассчитанная с применением вакансионной теории жидкостей растворимость инертных газов в расплавах II-VI соединений относительно невелика ($\leq 4 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ при давлениях до 10 МПа), можно полагать, что вклад инертного газа в формирование пор не единственный. Но это предположение основано на косвенных данных и на теоретическом расчете, поэтому целесообразно проверить его экспериментально.

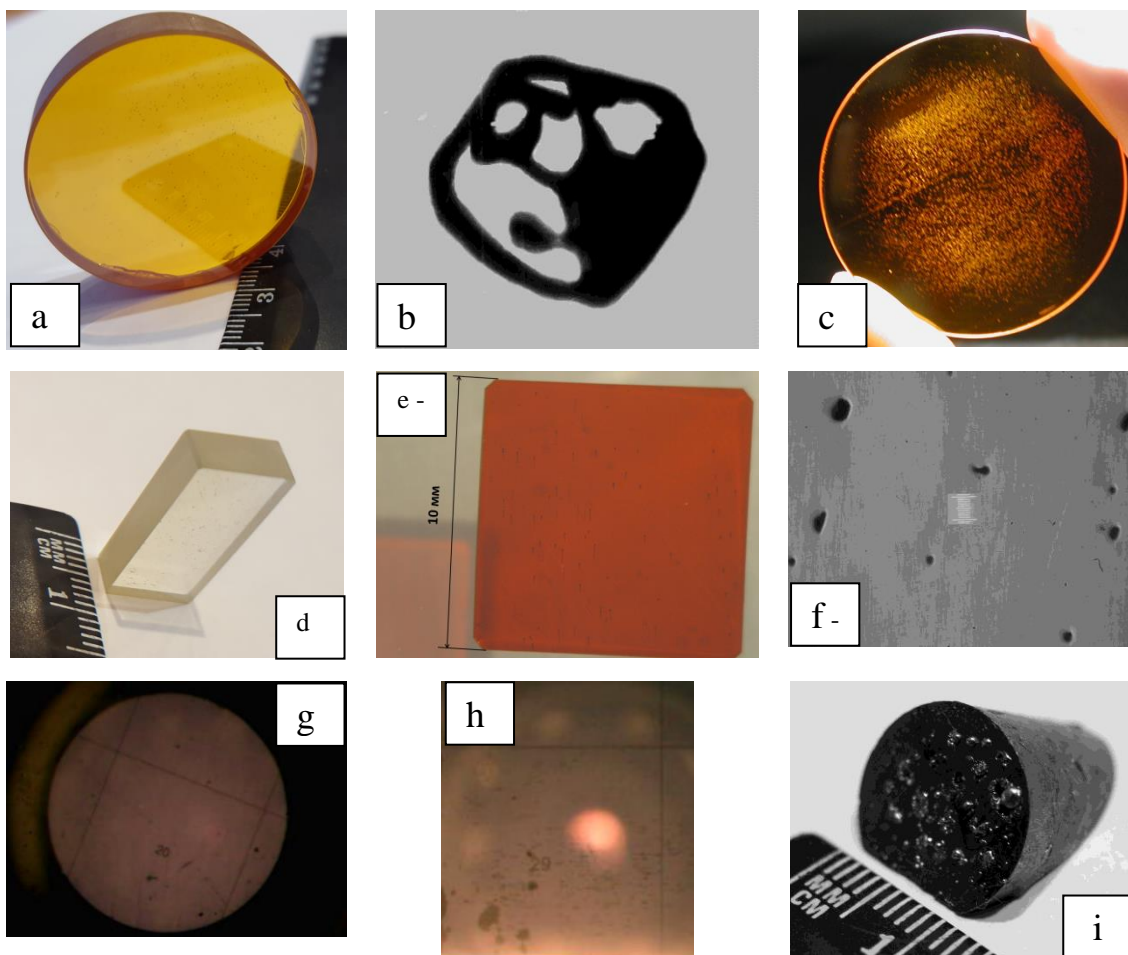
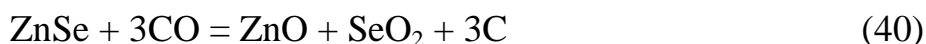


Рисунок 19. Поры и включения в кристаллах: (а) поры в ZnSe; (b) отдельная пора в ZnSe; (с) поры в CdS; (d) поры в ZnS; (е) включения Те в ZnTe; (f) включения Те на химически протравленной поверхности ZnTe, цена деления линейки 10 мкм; (g) поры в CdSe – просвечивающая ИК микроскопия, цена деления сетки 10 мм, (h) включения Те в $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ – просвечивающая ИК микроскопия, цена деления сетки 10 мм; (i) включения галлия на сколе по (0001) GaTe.

Точное определение содержания инертных газов в кристаллах халькогенидов металлов достаточно сложно. Однако с этими соединениями, в том числе и в жидком состоянии, не взаимодействуют и некоторые другие газы, например, как уже отмечалось в [227-228], азот, который, к сожалению, так же непросто диагностировать в выращенных булях. Представляется целесообразным подобрать такой газ, который бы не взаимодействовал с исследуемыми материалами но при этом мог бы быть легко определен количественно в кристаллах.

В данной работе выбор пал на монооксид углерода, а в качестве модельного халькогенида металла был взят селенид цинка, так как его кристаллы прозрачны в видимом диапазоне и технологические методики их выращивания в виде цилиндрических буль или прямоугольных лент и пластин хорошо разработаны (см. раздел 5.3 главы 5).

Оксид углерода (II) практически не взаимодействует с ZnSe, в том числе, с расплавленным – энергия Гиббса реакции, описываемой уравнением



$\Delta G_{1800\text{ K}}^0 = 570$ кДж/моль при температуре плавления селенида цинка. Молекулярный радиус CO составляет $1,66 \cdot 10^{-8}$ см и близок к атомному радиусу аргона $1,55 \cdot 10^{-8}$ см. (Кинетические диаметры при 1800 К рассчитаны из данных [254, с. 171]). Оценка растворимости CO в расплаве ZnSe, проведенная, аналогично расчету растворимости Ar в разделе 1.3 главы 1, по уравнению (7), показывает, что она незначительно отличается от растворимости аргона. Также полагая, что раствор CO в жидком селениде цинка является совершенным, можно вычислить константу Генри из уравнения (8); полученное значение $\Gamma = 0,053$ близко к величине Γ для аргона при 1800 К (см. Таблицу 5 в разделе 1.3 главы 1). На графике Рисунка 20 представлены зависимости расчетных растворимостей Ar и CO в расплаве ZnSe в диапазоне давлений, применяемом при получении кристаллов селенида цинка (1,2 – 2,0 МПа).

При этом оксид углерода (II) легко определяется по интенсивной полосе поглощения в инфракрасной области с максимумом при длине волны $4,67 \cdot 10^{-6}$ м. На Рисунке 21 представлены записанные при комнатной температуре спектры пропускания ИК излучения смесью CO и Ar (ГОСТ 10157-79), содержащей 1,03 моль/м³ монооксида углерода (кривая 1), и чистым аргоном (кривая 2), не имеющим полос поглощения в ИК диапазоне. Спектры сняты на спектрофотометре “Specord-75IR”, для работы с газами использовали кюветы длиной 0,1 м имевшие объем $1,25 \cdot 10^{-4}$ м³. Входные и выходные окна кювет были изготовлены из KBr.

Погрешность определения волнового числа в режиме съемки $\pm 0,2 \text{ см}^{-1}$, а пропускания - $\pm 1 \text{ \%}$.

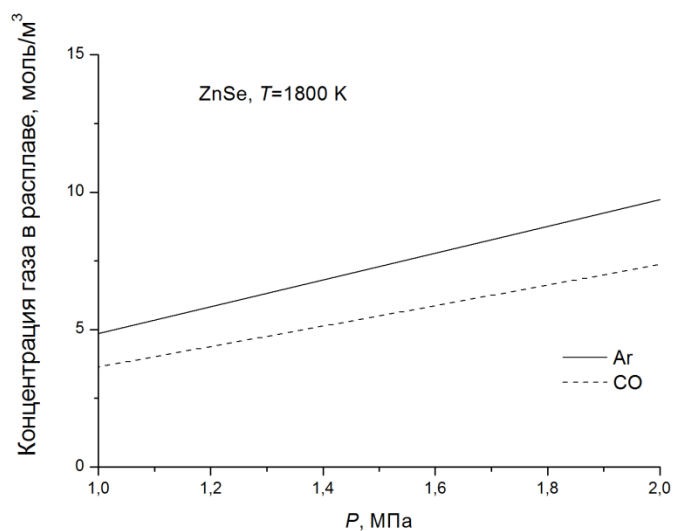


Рисунок 20. Расчетная растворимость аргона и CO в расплаве ZnSe при давлениях до 2,0 МПа.

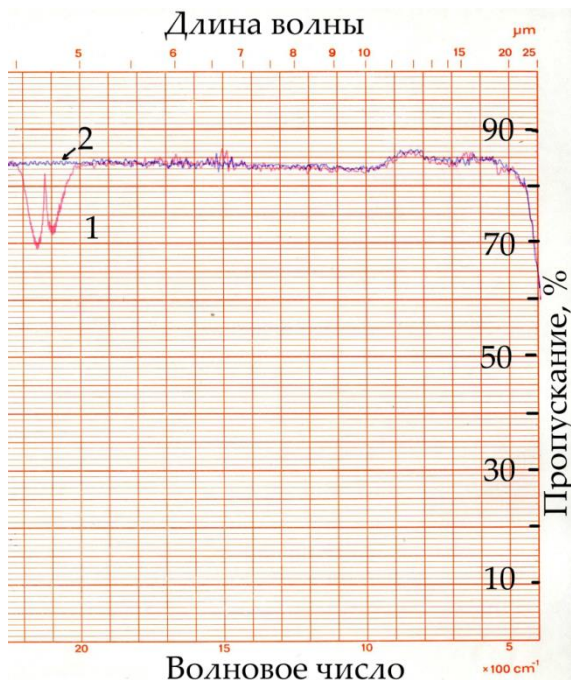


Рисунок 21. Спектры пропускания ИК излучения газовыми кюветами, содержащими: 1 – смесь $1,03 \text{ моль/м}^3$ CO в Ar; 2 – аргон. ($T \approx 300 \text{ K}$).

Используя смеси аргона и СО с разными заданными концентрациями последнего можно построить калибровочную кривую для определения произвольных количеств монооксида углерода. На Рисунке 22 такой график показан в координатах приведенной оптической плотности D и концентрации СО. Значения D вычислялись из спектров как

$$D = \lg(I_0/I) / l \quad (41)$$

где I_0 и I – интенсивности падающего и прошедшего ИК излучения, l – внутренняя длина кюветы (расстояние между входным и выходным окнами).

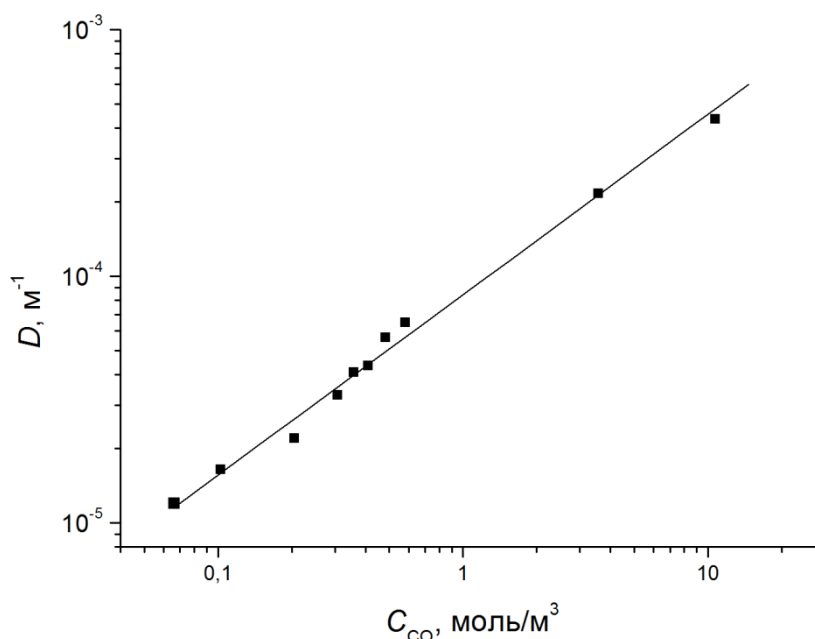


Рисунок 22. Зависимость приведенной оптической плотности от содержания СО в аргоне, построенная по экспериментальным данным, указанным точками.

Рассмотрение спектров показывает, что, с использованием построенной калибровочной кривой, монооксид углерода надежно определяется даже в малых концентрациях. На Рисунке 23 представлены спектры пропускания для смесей аргона и СО, содержащих (а) 0,65 моль/м³, (b) 0,10 моль/м³ и (с) 0,04 моль/м³ оксида углерода (II). При этом на Рисунке 23b и 23с показаны спектры для двух об-

разцов газовых смесей с каждой из концентраций CO, кривые для разных образцов выделены цветом. Данные получены при комнатной температуре.

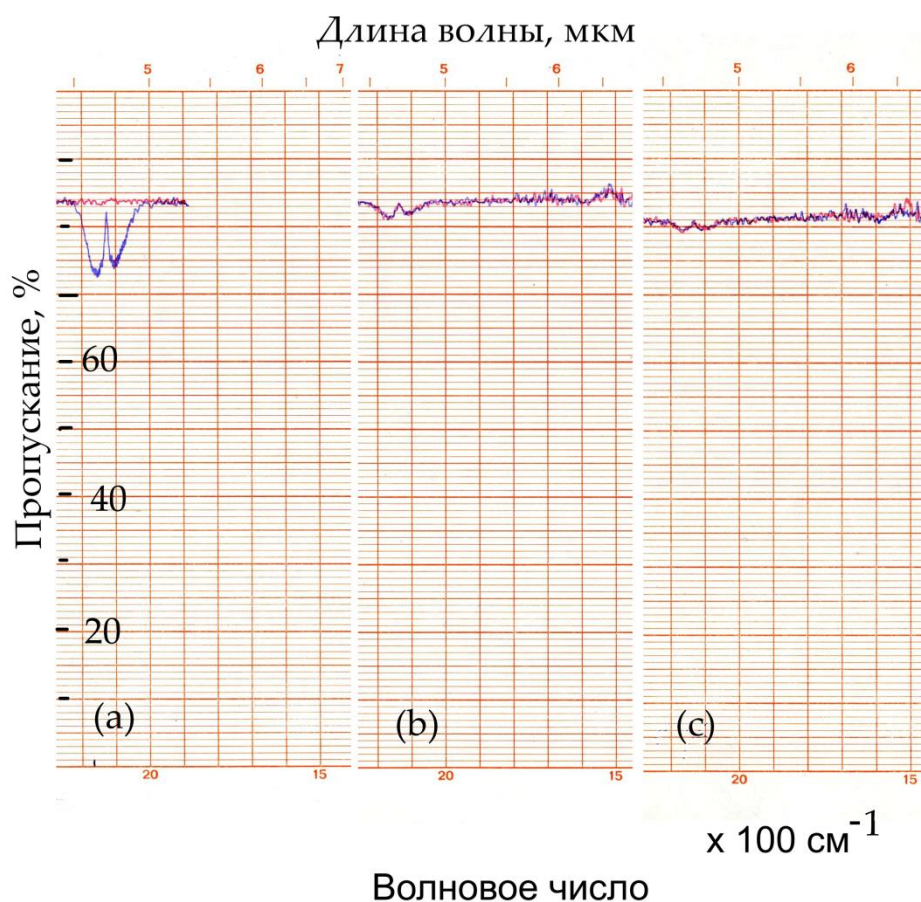


Рисунок 23. Спектры пропускания ИК излучения газовыми кюветами, содержащими: (a) – $0,65 \text{ моль/м}^3$ CO в Ar (синяя кривая) и чистый аргон (красная кривая); (b) – $0,10 \text{ моль/м}^3$ CO в Ar (спектры для двух кювет с одинаковым содержанием CO выделены цветом кривых); (c) – $0,04 \text{ моль/м}^3$ CO в Ar (спектры для двух кювет с одинаковым содержанием CO выделены цветом кривых).

На этих спектрах хорошо видно, что характерная для CO полоса поглощения различима и хорошо воспроизводится даже при содержании монооксида углерода на уровне $0,04 \text{ моль/м}^3$. Именно эта величина концентрации принята за предел чувствительности спектрофотометра “Specord 75IR” (при длине образца 0,1 м) для дальнейших экспериментов.

Чтобы установить, участвует ли инертный газ рабочей атмосферы ростовой установки в формировании пор в кристаллах, были выращены две були ZnSe под давлениями СО 2,0 и 4,0 МПа. При обработке результатов этих экспериментов исходили из предположения, что монооксид углерода не диссоциирует в расплаве селенида цинка, так как в спектрах пропускания ИК излучения полученных кристаллов отсутствовали характерные для SeO_2 и соединений углерода с селеном полосы поглощения в диапазоне длин волн $8 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$ м, изученные в [255]. Это хорошо видно на Рисунке 24, где представлены спектры пропускания образцов ZnSe, выращенных под давлением СО 2,0 МПа (кривая 1) и 4,0 МПа (кривая 2). Для сравнения, на Рисунке 25 показан спектр ZnSe, практически не содержащего пор. (Получение кристаллов II-VI соединений с низкой концентрацией пор будет описано ниже в этом разделе). Толщина каждого из образцов, спектры которых показаны на Рисунках 24-25, составляла 0,01 м. Поверхности ZnSe имели оптическую полировку лазерного качества. Сопоставление спектров на Рисунках 24 и 25 показывает, что кристаллы, выращенные под давлением СО, демонстрируют значительное рассеяние ИК излучения, выражающееся в монотонном падении пропускания при уменьшении длины волны. Подобное рассеяние наблюдается во всех кристаллах II-VI соединений, выращенных под давлением газов, не взаимодействующих с расплавами и имеющих значительные концентрации пор (в качестве примера на Рисунке 26 показан спектр ZnSe, изготовленного под давлением криптона 2,0 МПа). Кроме того, на спектрах Рисунка 24 видны широкие полосы внутрицентрового поглощения с максимумом вблизи длины волны $3 \cdot 10^{-6}$ м, обусловленные электронным переходом в ионе Fe^{2+} [256]. Инфракрасное поглощение ZnSe с примесью железа исследовано авторами [256], которые показали, что его причиной является переход $^5\text{E} \rightarrow ^5\text{T}_2$, а ширина полосы обусловлена взаимодействием электронной и фононной подсистем кристалла. В [256] также установлено, что поглощение в этой полосе пропорционально концентрации железа, что позволяет количественно определять его концентрацию в кристаллах из данных ИК спектроскопии. Вопрос о содержании и распределении примеси Fe в булях и их связи с составом рабочей атмосферы ростовых установок будет обсуж-

даться в разделе 4.3 главы 4. Здесь же отметим, что концентрация железа в кристаллах, выращенных под давлением СО, заметно превышает его содержание в исходном сырье и графите МГ-осч-7-3, из которого были изготовлены тигли.

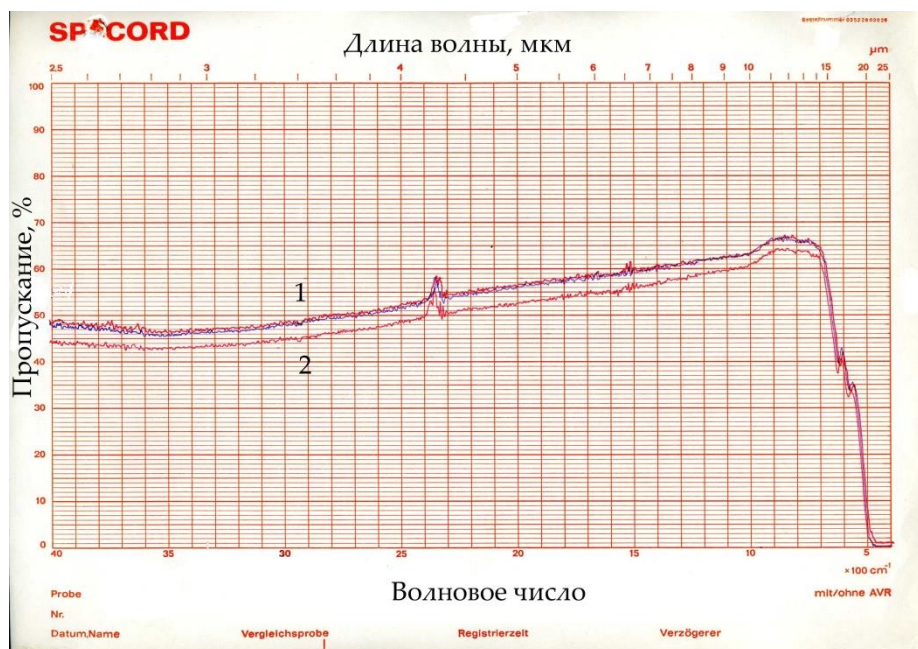


Рисунок 24. ИК спектры пропускания полированных образцов ZnSe толщиной 0,01 м. Кривая 1 – спектр кристалла, выращенного под давлением СО 2,0 МПа (спектр записан дважды). Кривая 2 - спектр кристалла, выращенного под давлением СО 4,0 МПа. Данные получены при комнатной температуре.

Содержание пор в кристаллах определяли из разности рентгеновской плотности ZnSe, равной 5264 кг/м^3 [176] и плотности, определенной гидростатическим взвешиванием, методика которого изложена в разделе 1.2 главы 1. При этом пренебрегали вкладом вакансий и других дефектов, упрощенно полагая, что разность плотностей полностью обусловлена порами.

В первом кристалле, выращенном под давлением СО 2,0 МПа, доля пор составляла 0,4 % (об.), а во втором слитке, полученном под давлением 4,0 МПа, 0,85 % (об.). В условном предположении, что газовые пузырьки в расплаве были целиком заполнены монооксидом углерода, можно было бы ожидать, что максимально возможная концентрация СО в кристаллах должна быть на уровне 0,5 и 2,1

моль/м³ для первой и второй були, соответственно. Однако монооксид углерода не регистрируется в них при пределе чувствительности в 0,04 моль/м³ и толщинах образцов до 0,1 м.



Рисунок 25. ИК спектр пропускания ZnSe, практически не содержащего пор. Толщина полированного образца 0,01 м. $T \approx 300$ К.

Таким образом, можно полагать, что СО, и, вероятно, другие газы, также не взаимодействующие с расплавами II-VI соединений, не являются основной причиной образования пор в кристаллах. Поэтому представлялось целесообразным выяснить, зависит ли содержание пор от концентраций избыточных компонентов в кристаллах. С этой целью под давлением аргона 2,0 МПа были выращены 8 буль селенида цинка с избыточным содержанием селена, 4 слитка с избытком цинка и кристалл ZnSe стехиометрического состава. Управление составом осуществляли путем зонной плавки, как показано в главе 2; фронт кристаллизации во всех случаях был практически плоским; скорость движения тигля составляла $3,75 \cdot 10^{-6}$ м/с, а высота зоны была постоянной (0,04 м). В кристаллах было определено содержание пор Q так же, как это было сделано для слитков, полученных под давлением

СО. На Рисунке 27 представлен график зависимости величины Q от содержания цинка в кристаллах.

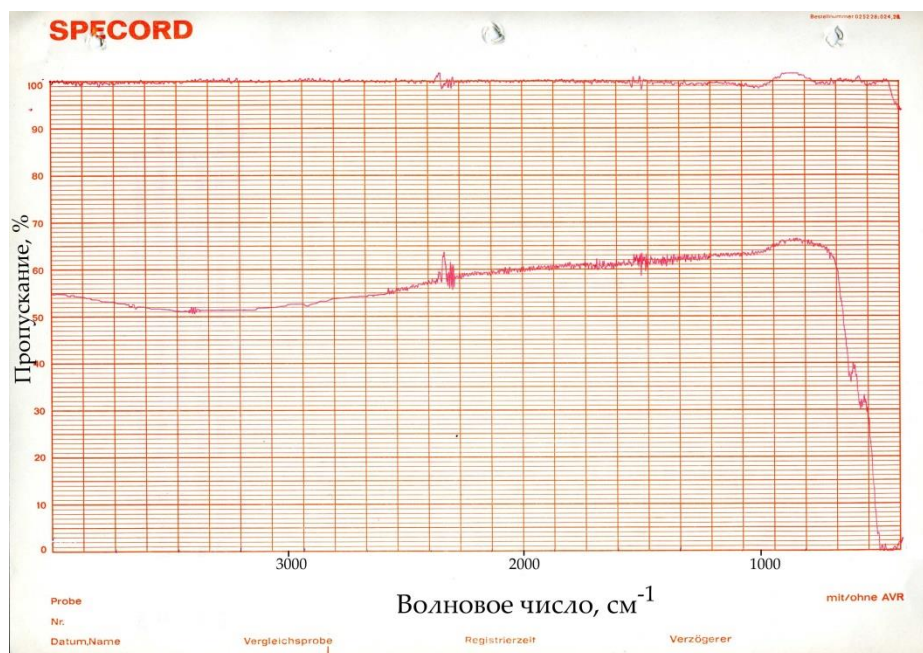


Рисунок 26. ИК спектр пропускания ZnSe из кристалла, выращенного под давлением Kr 2,0 МПа. Толщина полированного образца 0,1 м. $T \approx 300$ К.

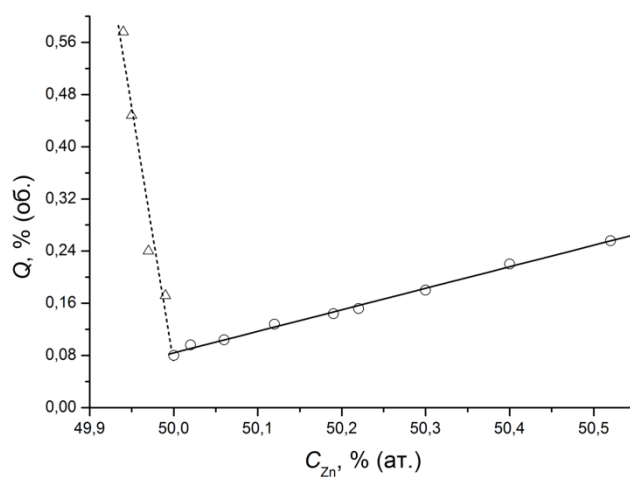


Рисунок 27. Зависимость содержания пор в кристаллах ZnSe, выращенных под давлением аргона 2,0 МПа, от концентрации цинка.

Данные, представленные на графике Рисунка 27, позволяют предположить, что отклонение собственного состава расплава от стехиометрии является основной причиной образования пор в кристаллах.

При фиксированном давлении газа рабочей атмосферы ростовой установки, постоянном собственном составе расплава и постоянной высоте зоны, размеры отдельных пор в кристаллах при зонной плавке не зависят от типа инертного газа, а демонстрируют линейную зависимость от скорости движения тигля v , которую можно рассматривать как меру скорости роста кристалла. На Рисунке 28 представлена зависимость среднего радиуса поры \bar{r} от величины v для 27 кристаллов ZnSe, выращенных под давлением 2,0 МПа. Из них 23 были получены под давлением Ar, в двух случаях инертным газом был Kr, по одному слитку получено в атмосфере CO и N₂. Состав всех кристаллов в пределах точности анализа соответствовал квазистационарному, определенному в разделе 2.2 главы 2 ($49,95 \pm 0,02$ % ат. цинка). Практически все поры в кристаллах II-VI соединений, как уже отмечалось, представляют собой отрицательные кристаллы с неполной огранкой соответствующего структурного типа (в случае ZnSe – сфалерита). Поэтому за диаметр принимался максимальный линейный размер поры. Во всех исследованных кристаллах отклонения размеров индивидуальных пор от среднего диаметра не превышало 12 %. Полученный результат также косвенно подтверждает, что газовые пузырьки, захват которых привел к образованию пор в кристаллах, были сформированы, в основном, парами компонентов расплава. Пунктирными линиями на графике Рисунка 28 ограничен технологический интервал скоростей движения тигля, в котором возможно выращивание качественных кристаллов, пригодных для практического применения.

Из теоретического рассмотрения [257] радиус равновесного газового включения в расплаве $r = 2\sigma / (P_i - P)$, где σ – поверхностное натяжение расплава, P – внешнее давление, P_i – давление в пузырьке. Используя для приблизительной оценки наши экспериментальные данные о зависимости поверхностного натяжения жидких II-VI соединений от давления аргона, о растворимости инертных газов в расплавах (глава 1, раздел 1.3) и данные о давлении паров селена из раздела

2.2 главы 2 получим, что диаметр стационарного пузырька, образованного парами Se_2 , составляет $\approx 2,2 \cdot 10^{-5}$ м. Точный учет изменения объема пузырька после его кристаллизации осложняется огранкой пор, но очевидно, что такой диаметр близок к экспериментально наблюдаемому.

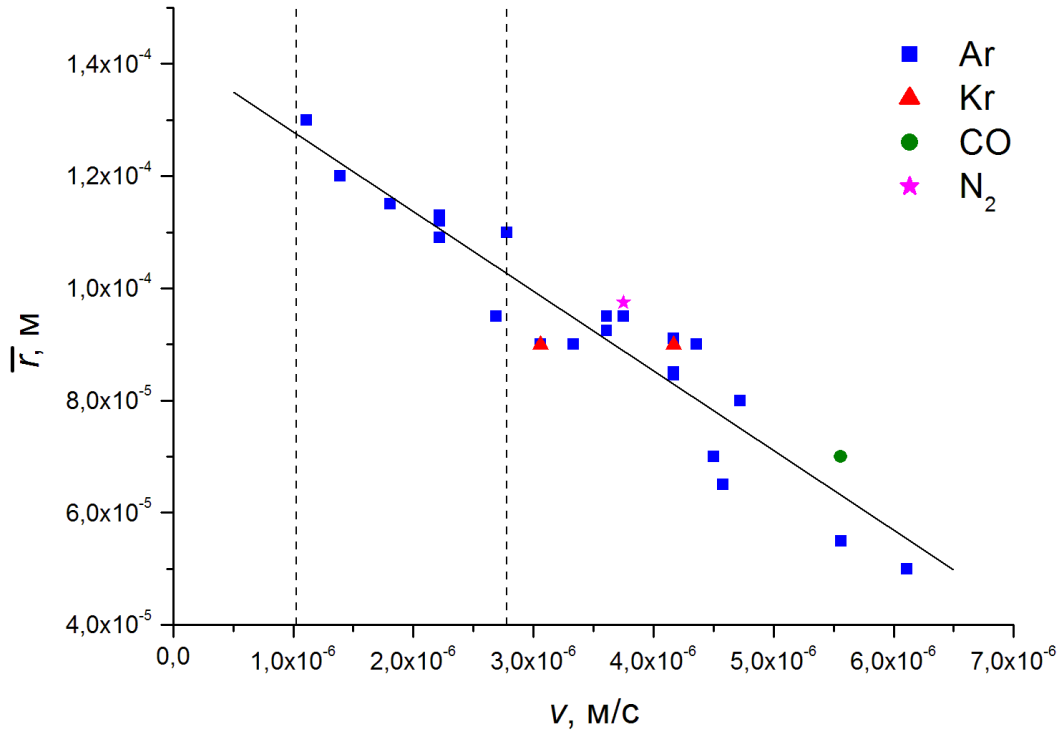


Рисунок 28. Зависимость среднего радиуса пор в кристаллах ZnSe , выращенных под давлениями Ar, Kr, CO и N_2 в 2,0 МПа, от скорости движения тигля. Пунктирными линиями ограничен технологический интервал скоростей движения тигля.

Аналогичный расчет для пузырька, образованного растворенным аргоном, дает величину стационарного диаметра $7,3 \cdot 10^{-6}$ м, то есть заметно меньше, чем в случае включения паров селена. Для захвата такого включения потребовалась бы скорость $> 7 \cdot 10^{-6}$ м/с, которую нельзя реализовать на практике, так как при этом не будет происходить полного расплавления загрузки и процесс выращивания кристалла будет невозможно провести. Анализ литературных данных о механизмах образования, роста и распределения газовых пузырей в жидкостях, представ-

ленный в разделе 3.1, позволяет, вслед за [251-252], считать, что существует критический радиус пузырька, при котором он захватывается фронтом, и критическая скорость захвата газового включения фиксированного размера. Соответственно, можно полагать, что, в условиях наших экспериментов, пузырьки инертных газов не захватываются фронтом кристаллизации, так как их равновесные радиусы много меньше критических, которые должны быть $> 5 \cdot 10^{-5}$ м в диапазоне скоростей движения тигля, реально применяемом для выращивания кристаллов (см. график на Рисунке 28).

Такой вывод заставляет обратить внимание на то, что при стехиометрической концентрации не удастся получить кристаллы, не содержащие пор. Так, из данных показанных на графике Рисунка 27, следует, что при стехиометрическом составе ZnSe в кристаллах может обнаруживаться $\approx 0,08$ % (об.) пор. Кроме того, поры наблюдаются и в ZnS (см. Рисунок 19d), хотя выращенные из расплава кристаллы сульфида цинка всегда имеют стехиометрический состав (см. раздел 2.3.1 главы 2). Зависимость $\bar{r} = f(v)$ для кристаллов ZnS, выращенных под давлением аргона 5,0 МПа, показана на Рисунке 29.

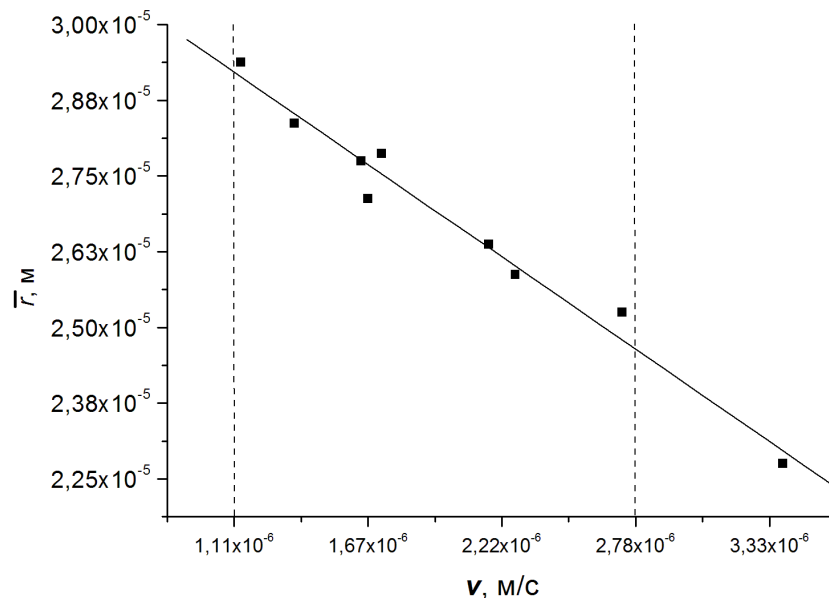


Рисунок 29. Зависимость среднего радиуса пор в кристаллах ZnS, выращенных под давлением аргона 5,0 МПа, от скорости движения тигля. Пунктирными линиями ограничен технологический интервал скоростей движения тигля.

Диаметры равновесных пузырьков, рассчитанные по [257], в этом случае составляют $1,2 \cdot 10^{-7}$ м для включения Ar, $\approx 5,2 \cdot 10^{-6}$ м для парового пузырька цинка и $\approx 4,6 \cdot 10^{-6}$ м для пузырька паров серы. Таким образом, и в случае ZnS равновесные диаметры паровых пузырьков собственных компонентов расплава существенно выше, чем у предполагаемых пузырей аргона.

Поэтому можно предположить, что наличие остаточной концентрации пор в кристаллах при стехиометрическом составе может быть связано с частичной диссоциацией расплавов при температурах плавления, что наиболее вероятно для ZnS и ZnSe, наиболее тугоплавких в ряду II-VI соединений (температуры плавления $A^{II}B^{VI}$ приведены в Таблице 1). В [258] отмечается, что для всех II-VI соединений степень диссоциации α расплава составляет 0,05, что меньше, чем в ряде других соединений, например, III-V. Авторы [259], используя модель идеальных ассоциированных растворов, рассчитали величины α для ZnTe (до 0,065), CdTe (до 0,055) и CdSe (0,02-0,12). К сожалению, при текущем состоянии исследований, однозначная оценка степени диссоциации не возможна. Существующие модели расчета [263] требуют данных о величинах смещения точек с максимальными температурами плавления T_{max} от стехиометрии. Соответствующие литературные данные отличаются очень большими расхождениями. Например, для ZnSe, одного из наиболее исследованных II-VI соединений, T_{max} считается смещенной к избытку селена на 1,5 % (мол.) [198, 202], 0,5 % (мол.) [166], 0,1 % (мол.) [237, 260]. Рассмотрение результатов [238] позволяет предположить, что этот сдвиг должен быть меньше 0,5 % (мол.). Расчеты же отклонения по термодинамическим данным, аналогично [263, 259], также приводят к большим расхождениям – например, для ZnSe, в зависимости от источника термодинамических характеристик ([162, 176, 260-262, 264]), величина смещения T_{max} по составу оказывается от 0,05 до 0,2 % (мол.) к избытку селена. В целом же эти данные позволяют предположить, что II-VI соединения имеют небольшую степень диссоциации расплавов и это обстоятельство может служить причиной наличия пор и в кристаллах стехиометрического состава. Отсутствие же точных данных о величинах α не позво-

ляет и полностью исключить возможность некоторого вклада газов рабочей атмосферы ростовых установок в образование пор.

Возвращаясь к теоретическому подходу из [257], упомянутому выше, можно, в предположении, что газовые включения формируются в основном парами компонентов расплава, оценить долю сверхстехиометрического компонента, пошедшую на образование пузырьков. Например, в кристаллах ZnSe, использованных для построения графика на Рисунке 28, имевших одинаковый избыток селена, эта доля, в зависимости от скорости движения тигля ($6 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-6}$ м/с), составит $\approx 0,045 - 0,120$, то есть только $\approx 5 - 10$ % сверхстехиометрического компонента захватывалось фронтом в виде паровых включений.

Согласно [269] распределение газа, образующего пузырьки, в интенсивно перемешиваемой жидкости выглядит как показано схематически на Рисунке 30.

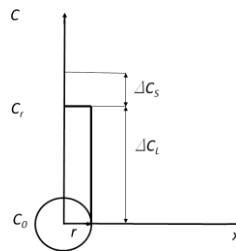


Рисунок 30. Распределение газа, образующего пузырьки, в интенсивно перемешиваемой жидкости [269]. C — концентрация; индексы L и S относятся к жидкой и твердой фазам, соответственно; индекс r указывает на концентрацию вблизи поверхности пузырька; r — радиус пузырька;

В соответствии с известными теоретическим представлениями и экспериментальными данными [248-249, 251, 269], при кристаллизации, в том числе, и в случае эффективного перемешивания в жидкой фазе, должно происходить периодическое выделение пузырьков как следствие захвата полосы таких включений, достигших некоторого критического радиуса, движущимся фронтом.

Именно распределения пор такого типа и наблюдаются на практике в кристаллах II-VI соединений при плоском фронте кристаллизации. Например, на Ри-

сунке 31 показана пластина ZnSe 200×110 мм, выращенная зонной плавкой. Хорошо видны полосы выделения пузырей, одна из которых отмечена стрелкой.

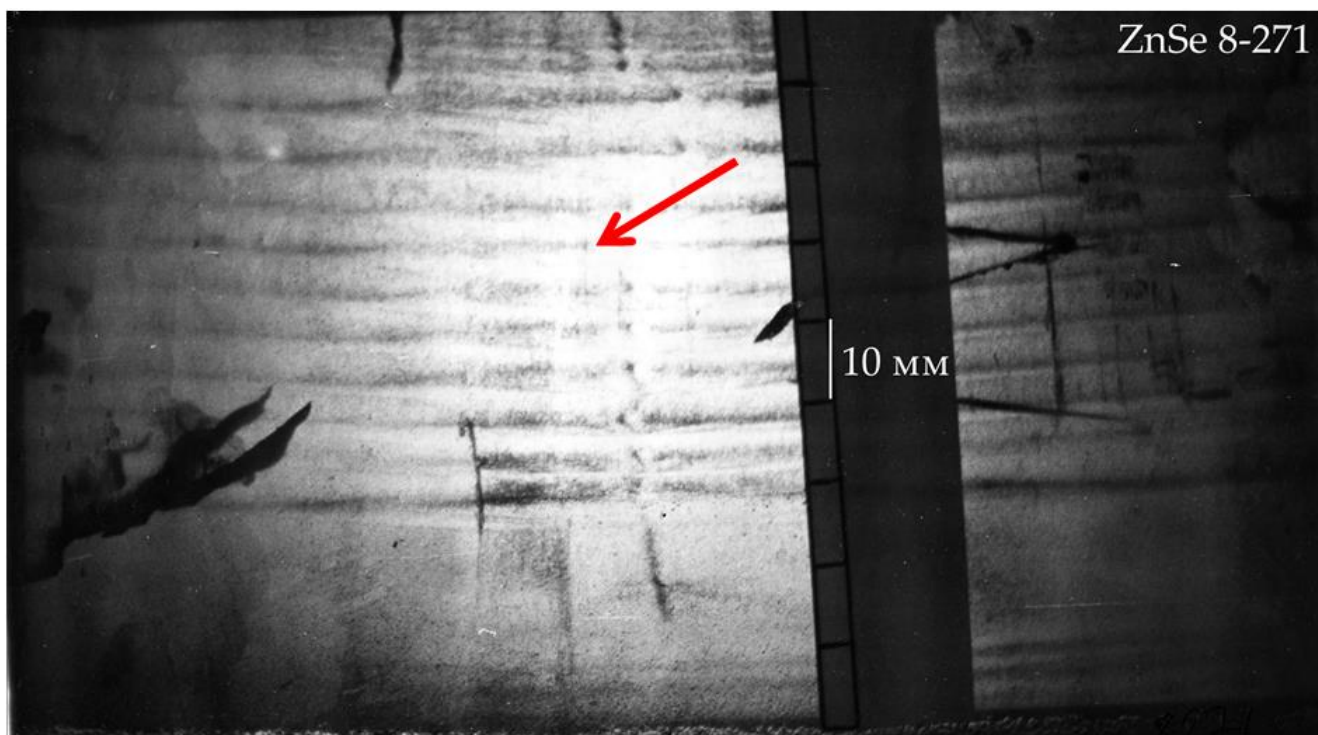


Рисунок 31. Полосы выделения пузырей в пластине ZnSe, выращенной зонной плавкой при плоском фронте кристаллизации. Поверхность кристалла полированная. Одна из полос показана стрелкой.

Однако периодические выделения пузырьков характерны и для случая отсутствия перемешивания, когда рост пузырьков определяется диффузией газа в полость включения [265]. В главе 2, при исследовании изменения собственного состава II-VI соединений в процессах зонной плавки и кристаллизации по методу Бриджмена, было сделано допущение о близком к полному перемешивании в расплаве. Правомерность такого предположения была показана как расчетным путем, так и экспериментально. Исследование реального распределения пор в кристаллах предоставляет возможность дополнительно проверить это. Согласно результатам [248, 269], скорость роста газового пузырька в жидкости, определяемая как скорость увеличения радиуса, в диффузионном режиме увеличения объема включения экспоненциально снижается с ростом размеров пузырька. При интенсивном

же перемешивании расплава скорость роста газозаполненной полости от ее радиуса не зависит.

Пузырек перед фронтом растет до достижения критического размера, а затем захватывается. Таким образом, зная экспериментально найденные диаметры пузырей и расстояния L между полосами периодического выделения включений в кристаллах, можно рассчитать скорости увеличения радиуса v_r . На Рисунке 32 показана зависимость $v_r = f(\bar{r})$ для 27 кристаллов ZnSe. Исследовались те же самые були, что и в случае построения зависимости $\bar{r} = f(v)$, представленной на Рисунке 28.

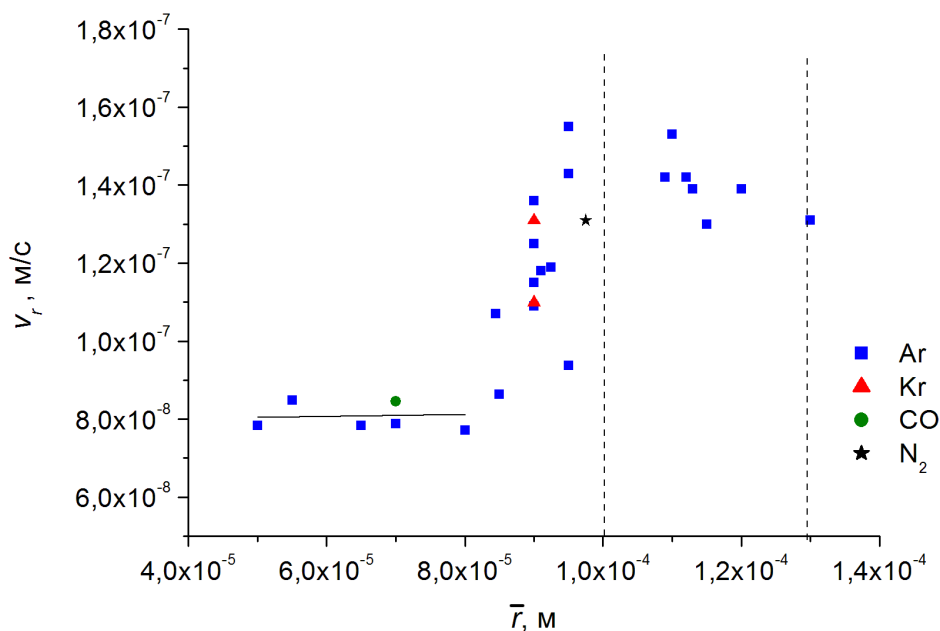


Рисунок 32. Зависимость скорости роста пузырьков от радиуса пор в ZnSe. Пунктирными линиями ограничена область значений \bar{r} , соответствующая технологическому интервалу скоростей движения тигля (см. также Рисунок 28). Кристаллы выращены под давлениями Ar, Kr, CO и N₂ в 2,0 МПа.

При размерах пор, соответствующих большим ($>4 \cdot 10^{-6}$ м/с) скоростям движения тигля, образуется интервал с практически линейным ходом зависимости $v_r = f(\bar{r})$, а с ростом среднего радиуса возникает осцилляция, при которой v_r изменяется почти в два раза.

Наиболее вероятной причиной наблюдаемого хода зависимости $v_r = f(\bar{r})$ является рост влияния вязкости расплава при увеличении диаметра пузырьков. Влияние трения на движение жидкости характеризует критерий Рейнольдса, являющийся мерой отношения силы инерции к силе трения [268]:

$$Re = vd\rho/\mu \quad (42)$$

где v – скорость движения, за которую принята скорость перемещения тигля; d – определяющий линейный размер, который при движении пузырька следует принять равным $2\bar{r}$ [268]; ρ и μ – плотность и вязкость расплава соответственно, экспериментально определенные в этой работе (см. главу 1, Таблицы 3 и 6).

Рассматривая ход зависимости $Re = f(\bar{r})$, показанной на графике Рисунка 33а, можно предположить, что при $\bar{r} < 8 \cdot 10^{-5}$ м есть область, в которой сила инерции уравновешена силой трения и Re остается практически постоянным. В области радиусов, соответствующей интервалу технологических скоростей движения тигля, вязкость расплава начинает превалировать и величина критерия Рейнольдса снижается по мере увеличения \bar{r} . Также, как и в ходе зависимости $v_r = f(\bar{r})$, имеется область начала осцилляции при $8 \cdot 10^{-5} < \bar{r} < 1 \cdot 10^{-4}$ м. При этом особенности хода зависимости $v_r = f(\bar{r})$, скорее всего, не связаны с нарушениями движения расплава, так как критерий гомохронности Ho , используемый для учета неустановившегося характера течения жидкостей [268], демонстрирует практически линейное снижение с ростом среднего радиуса пор, что и следует ожидать в устойчиво ламинарном потоке в соответствии с (43) [268]:

$$Ho = vt/d \quad (43)$$

где t – время, за которое фронт кристаллизации проходит среднее расстояние между периодическими выделениями пузырьков.

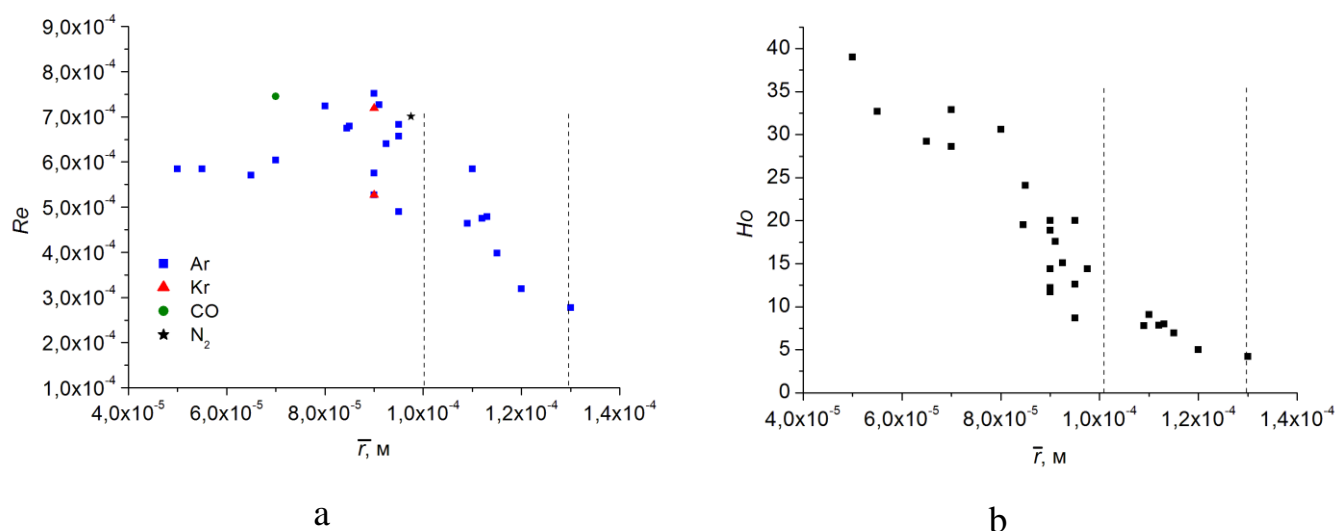


Рисунок 33. Зависимости критерия Рейнольдса (а) и критерия гомохронности (б) от среднего радиуса пор в кристаллах ZnSe, выращенных под давлением 2,0 МПа в атмосфере Ar, Kr, CO и N₂. Пунктирными линиями ограничена область значений \bar{r} , соответствующая технологическому интервалу скоростей движения тигля.

Как уже отмечалось выше, поры не поглощают излучение ИК диапазона, что показано в детальном исследовании, выполненном авторами [226] на разработанном ими лазерном калориметре. Это может быть объяснено растворением паров компонента, образовавших пузырьки в расплаве, в кристалле при высоких температурах. Во всяком случае, в данной работе не отмечалось следов компонентов на стенках пор в ZnS, ZnSe и CdS. Также было проведено исследование воздействия излучения непрерывного CO₂-лазера (длина волны 10,6 мкм) на плоскопараллельные оптические элементы толщиной 0,01 м из кристаллов ZnSe и CdSe, содержавших 0,1-0,2 % (об.) пор. При интегральной мощности лазера до 5 кВт и плотности мощности до 100 кВт/см² пробой не наступал даже при длительных, в случае ZnSe – до 1000 час., испытаниях, что подтверждает отсутствие поглощения порами.

Тем не менее, поры являются нежелательными дефектами в кристаллах. Они заметно рассеивают излучение видимого и ИК диапазонов (см., например, спектры на Рисунках 24 и 26). Учитывая, что большинство практических применений кристаллов II-VI соединений (см. главу 5) требуют высоких значений про-

пускания в широких диапазонах длин волн, а часто и во всей области прозрачности, необходимо минимизировать содержание пор в материалах.

Приведенные выше в этом разделе экспериментальные результаты по распределению пор относятся к кристаллам, полученным при форме фронта кристаллизации, близкой к плоской. Воспользовавшись детальным рассмотрением баланса сил, действующих на пузырек в расплаве перед фронтом кристаллизации, выполненным авторами [172], можно показать, что в нашем случае газовое включение фактически должно быть прижато к плоскому фронту кристаллизации. В этой ситуации пузырек стремится всплыть под воздействием сил Архимеда F_A и отталкивания от фронта F_h . Одновременно его прижимают к фронту собственный вес F_w и вес столба расплава над ним F_{wm} . Используя экспериментальные данные о свойствах расплавов, полученные нами и представленные в главе 1, и результаты данного раздела о размерах и содержании пор можно, с помощью теории [172], оценить масштаб воздействия этих сил. В расплаве селенида цинка при температуре 1800 К, содержащем избыток селена 0,05 % (ат.), для пузырька радиусом $1 \cdot 10^{-4}$ м F_A окажется порядка $1 \cdot 10^{-7}$ Н, $F_h \approx 1 \cdot 10^{-11}$ Н, $F_w \approx 3 \cdot 10^{-9}$ Н. Тогда газовое включение действительно прижато к фронту $F_{wm} \approx 5 \cdot 10^{-5}$ Н (в расчете высота столба 0,04 м), где может расти до достижения критического размера, при котором происходит его захват. Именно такая ситуация и наблюдается нами экспериментально при близкой к плоской форме фронта кристаллизации.

При появлении кривизны у фронта пузырек может начать двигаться по нему. В этом случае в балансе сил следует учесть силу сопротивления F_r , для расчета которой можно воспользоваться типовым гидродинамическим подходом для ламинарного течения жидкости [268]:

$$F_r = 6 \cdot S w \mu / \bar{r} \quad (44)$$

где критерий Рейнольдса уже был учтен в соответствии с уравнением (42); w – скорость движения пузырька по фронту кристаллизации; ρ – плотность расплава

из Таблицы 3; μ – вязкость расплава из Таблицы 6; S – площадь проекции пузырька на плоскость, перпендикулярную направлению его движения.

В оценках, проведенных с использованием экспериментальных данных, $F_r \approx 10^{-10}$ Н. Точный расчет параметров движения пузырька, конечно, невозможен, но можно приблизительно оценить радиус кривизны фронта, при котором паровое включение будет вырастать до критического размера раньше, чем достигнет края фронта. Для этого следует задать скорость движения такого включения. За ее величину было принято отношение a/τ , где a – расстояние, которое должен пройти пузырек в реальном процессе получения кристалла, чтобы достигнуть края фронта; τ – время роста радиуса включения до значения \bar{r} , которое приблизительно равно критическому радиусу, обеспечивающему захват пузырька фронтом. Такая оценка предсказывает, что газовое включение будет скатываться к краю фронта (и покидать расплав) при радиусах его кривизны $< 0,5$ м.

В опытах, при приведении состава расплава к стехиометрии как показано в главе 2, в цилиндрических тиглях диаметром до 0,06 м, при любом радиусе кривизне выпуклого фронта, который удастся задать технически (обычно в пределах 0,2-0,05 м), происходит выращивание слитков, практически не содержащих пор. Наблюдаемые отдельные пустоты, вероятно, образованы пузырьками, размер которых мгновенно достиг или превысил критический вследствие коалесценции в расплаве. Чаще всего такие поры отмечаются у боковой поверхности цилиндрических кристаллов, так как вероятность объединения пузырьков на краю выпуклого фронта выше. На Рисунке 34 показан кристалл CdS, боковая поверхность которого отполирована. Сам слиток практически не содержит пор, но в месте, указанном на фотографии стрелкой, видны раковины от скопления крупных пор, вскрытые при механической обработке.

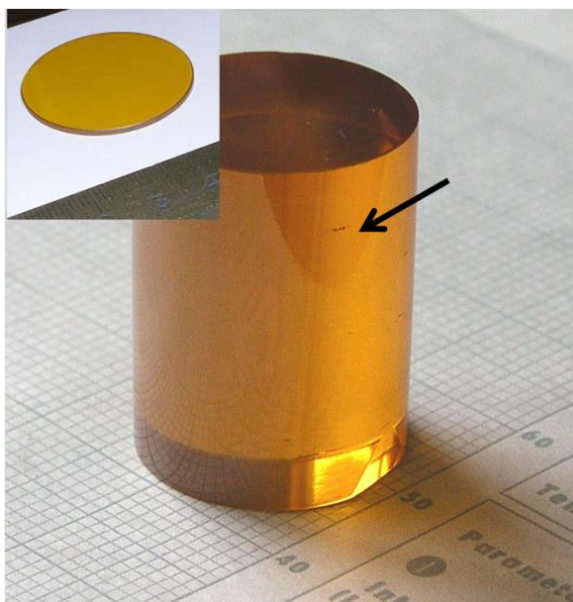


Рисунок 34. Кристалл CdS с полированными поверхностями. На вставке показан тонкий диск, отрезанный от этого слитка. Стрелкой указаны раковины от скопления крупных пор, вскрытые при механической обработке. Цена деления диаграммной бумаги, на которой стоит кристалл, 2 мм.

На Рисунке 35 показано скопление крупных пор, обнаруженных у боковой поверхности кристалла ZnSe диаметром 0,054 м, выращенного при выпуклом фронте кристаллизации.

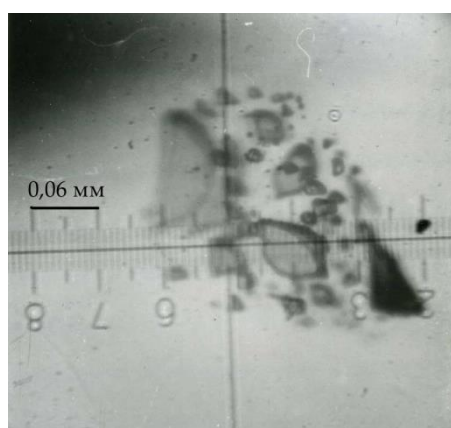


Рисунок 35. Скопление крупных пор у боковой поверхности кристалла ZnSe. Цена деления окулярной линейки уточнена с помощью объекта-микрометра.

Если не приводить расплав к стехиометрии, то количество отдельных крупных пор увеличивается, и они наблюдаются также в объеме кристаллов, так как возрастает вероятность коалесценции, при которой критические размеры пузырьков достигаются или превышаются практически мгновенно. В [251], при экспериментальном исследовании захвата воздушных пузырей расплавом салола $C_{13}H_{10}O_3$ показано, что пузырьки с радиусом больше критического отталкиваются фронтом. Но в расплавах II-VI соединений, по нашему мнению, они могут захватываться, так как размеры некоторых включений в малопористых слитках часто больше критических размеров, оцениваемых из зависимостей $\bar{r} = f(v)$, в несколько раз, иногда на порядок.

В [249] экспериментально продемонстрировано, что при определенных условиях, особенно при малых скоростях кристаллизации, захваченное фронтом газовое включение может сохранять контакт с жидкой фазой и служить стоком для газа. При этом в твердой фазе образуются вытянутые по направлению роста кристалла газозаполненные каналы. Авторы [249] исследовали кристаллизацию воды и нафталина. В наших экспериментах с II-VI соединениями, при любых практически применимых скоростях движения тигля, в локальных прогибах фронта наблюдались такие каналы. При ограниченных прогибах небольшого диаметра каналы одиночные, вытянутые по направлению движения фронта кристаллизации. Началом такого образования является крупное газовое включение (Рисунок 36), при захвате которого сохраняется проход через фронт, служащий стоком для пузырьков, скатывающихся в местную вогнутость. Такой канал может не обрываться долго и достигать длины в 0,03-0,04, иногда 0,1 м, но в большинстве случаев его схлопывание происходит намного раньше, при длине $< 0,02$ м, как только в окрестностях прогиба не оказывается очередного пузырька. Закрытие канала не обязательно означает выравнивание фронта. Прогиб может сохраняться, и в этом месте по кристаллу будет идти вертикальная полоса вытянутых включений, как в ZnSe на фотографии Рисунка 36. Наличие параллельных каналов указывает на присутствие на фронте впадины, превышающей по масштабам прогиб,

создаваемый одиночной крупной частицей. При стехиометрических составах расплавов, вероятность образования длинных каналов уменьшается пропорционально снижению концентрации пузырьков, о которой можно судить по изменению объемного содержания пор в кристаллах (см., например, Рисунок 27).

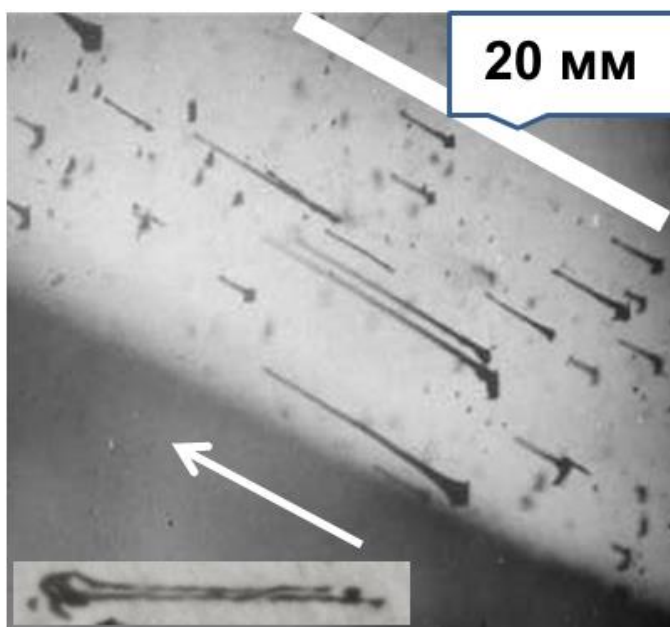


Рисунок 36. Вытянутые поры в кристалле ZnSe. Направление движения фронта кристаллизации показано стрелкой. На вставке – увеличенная фотография отдельного вытянутого включения.

Поры всегда представляют собой отрицательные кристаллы, с огранкой, как правило, не полной, соответствующего структурного типа. Вытянутые включения также огранены. Поэтому при оптической микроскопии с небольшим разрешением, как, например, на Рисунке 36, поры и каналы на просвет могут выглядеть темными, поскольку в поле зрения свет идет через непараллельные плоскости огранки (прозрачное вытянутое включение показано на вставке Рисунка 36). Однако следует учитывать, что вытянутые поры большой длины в процессе роста кристалла находятся в температурном градиенте, поэтому в канале возможна пересублимация вещества в направлении, противоположном движению фронта кри-

сталлизации. Это также снижает прозрачность включения при наблюдении в оптическом микроскопе.

При малых диаметрах локальных прогибов каналы могут объединяться при закрытии, как показано стрелкой 1 на фотографии Рисунка 37. Значительная локальная кривизна фронта может приводить к изгибу канала (стрелка 2), что, в отдельных случаях, сопровождается образованием в этом месте второго крупного включения, соединенного с первичным каналом (стрелка 3).

Если для получения малопористого цилиндрического кристалла достаточно поддерживать выпуклую форму фронта кристаллизации, то при выращивании из расплава пластин и лент прямоугольного сечения, имеющих толщину примерно в 10 раз меньше ширины и длины, ситуация более сложная. Поддерживать требуемую форму фронта по ширине тигля технически проще, чем на толщине, где фронт часто оказывается вогнутым независимо от его профиля в широком сечении. В этом случае все газовые включения оказываются собранными в центре кристалла, как показано на фотографии на Рисунке 38.

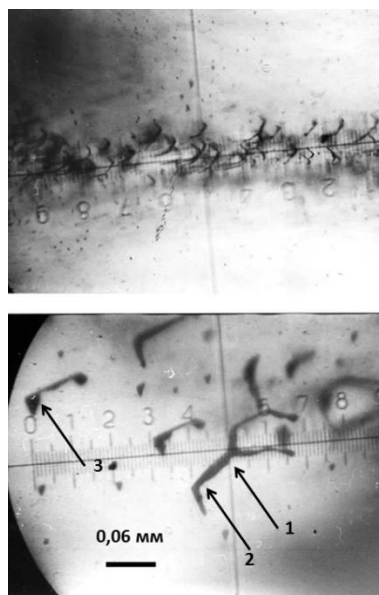


Рисунок 37. Изогнутые каналы вытянутых пор в кристалле ZnSe. Стрелками отмечено: 1 – место объединения каналов, 2 – изгиб вытянутого включения, 3 – образование второго крупного пузырька в конце канала. Масштаб уточнен с помощью объекта-микрометра.

Поэтому для выращивания малопористых кристаллических лент II-VI соединений в данной работе предложено следующее решение. В процессе выращивания форма фронта поддерживается так, чтобы по ширине ленты она была плоской или выпуклой, а по толщине кристалла – вогнутой, со смещением максимального прогиба к одной из сторон ленты. Схематично это решение показано на Рисунке 39а.

В таком случае по ширине ленты наблюдаются полосы выделений пузырьков (Рисунок 39b), а вертикальная полоса сконцентрированных включений оказывается смещенной к краю ленты, что хорошо видно на фотографии образца, вырезанного по толщине кристалла, показанной на Рисунке 39с.

В этом случае сконцентрированные поры могут быть удалены шлифовкой поверхности були. Таким методом изготавливают малопористые пластины и ленты II-VI соединений, например, ZnSe (Рисунки 40 и 67).

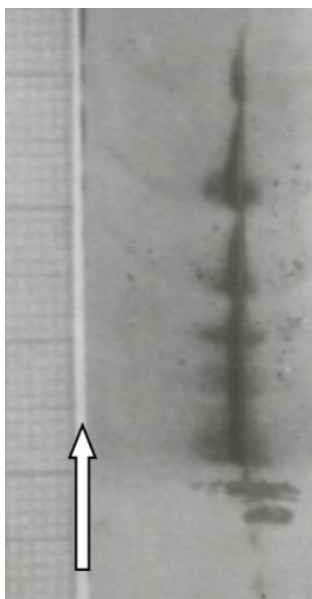
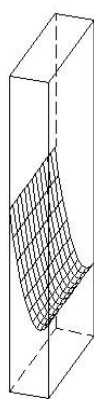


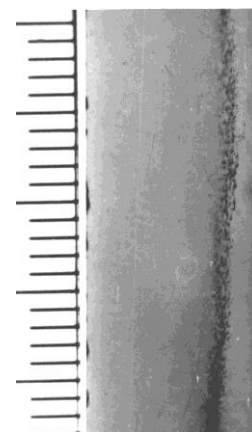
Рисунок 38. Результат концентрирования пузырьков при движении вогнутого фронта в ZnSe. Образец вырезан параллельно толщине кристалла, имевшего форму прямоугольной пластины. Цена деления сетки составляет 1 мм.



а



b



с

Рисунок 39. а – схематичное изображение формы фронта кристаллизации; b - полосы пор в широком сечении ленты ZnSe; с – полоса сконцентрированных пор в срезе по толщине кристалла. Цена деления линеек на (b) и (с) – 1 мм.

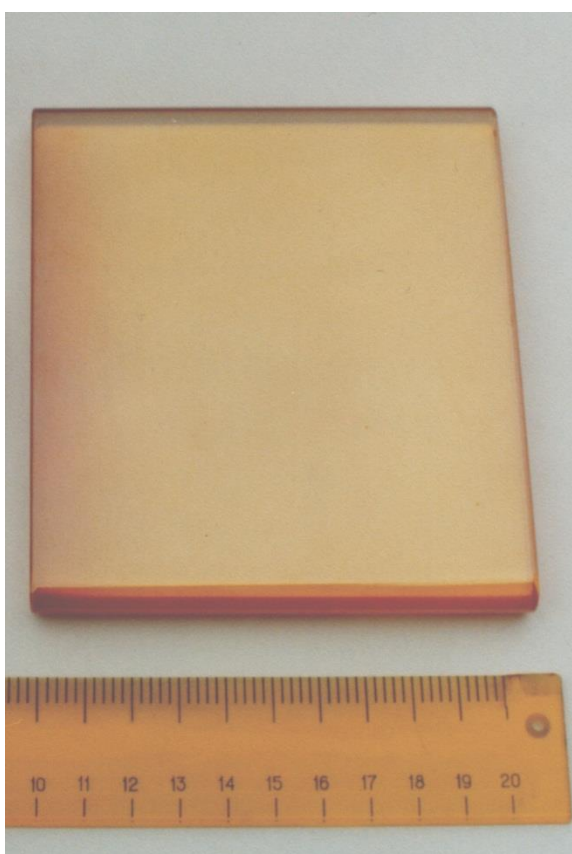


Рисунок 40. Кристалл ZnSe в форме пластины $0,12 \times 0,12 \times 0,012$ мм после шлифовки и полировки.

3.3. Выводы

В главе 3 экспериментально показано, что поры в кристаллах сульфидов и селенидов цинка и кадмия образуются преимущественно в результате захвата растущим кристаллом пузырьков, образованных парами собственных компонентов расплава. Дополнительно подтверждена применимость допущения о полном перемешивании в расплаве, сделанного при рассмотрении изменения собственного состава расплава и кристаллов в главе 2. Предложена методика получения мало-пористых кристаллов.

Глава 4. Взаимодействие халькогенидов металлов с конструкционными материалами и рабочей атмосферой ростовых установок в процессах получения кристаллов

4.1. Влияние конструкционных материалов и состава рабочей атмосферы ростовых установок на свойства кристаллов халькогенидов металлов, выращенных из расплава

К моменту начала исследований в 1982 г. влияние конструкционных материалов на свойства кристаллов в значительной степени было изучено. Это воздействие понималось, преимущественно, как загрязнение расплавов и кристаллов посторонними примесями из углеграфитовых тиглей, нагревателей, тепловых экранов и других деталей ростовых установок. Дополнительным фактором, стимулировавшим изучение влияния примесей на свойства кристаллов, являлась относительно невысокая чистота сырья, использовавшегося в 1960-1980-х годах. Так, например, примесный состав ZnS , ZnSe , CdS и CdSe особой чистоты контролировался всего по 12 элементам [175].

Данные о влиянии посторонних примесей на характеристики кристаллов II-VI соединений подробно представлены в ряде обзоров [162, 211, 262, 266, 286, 353], среди которых необходимо, в первую очередь, отметить [262]. В этом издании собраны результаты исследования растворимости и диффузии многих химических элементов I–VII групп периодической системы. Также подробно рассмотрены люминесцентные свойства $A^{II}B^{VI}$, обусловленные примесями, особенно тех элементов, которые в то время обнаруживались в кристаллах чаще всего и в заметных концентрациях (Cu, Mn, V, Fe). Данные о коэффициентах диффузии примесей в II-VI соединениях и твердых растворах на их основе представлены и в [286]. Информация об энергетических уровнях в запрещенных зонах II-VI соединений, обусловленных основными донорными (Al, Ga, In – в катионном и F, Cl,

Br, I – в анионном положении) и акцепторными (Li, Na – в катионном и N, P, As – в анионном положении) примесями собрана в обзоре [162]; уровни переходных металлов рассмотрены в [266]. Теоретическое исследование механизмов компенсации с учетом наличия примесных уровней выполнено, в частности, в [211]. Экспериментально процессы самокомпенсации рассматриваются во многих работах, например, в [267] для CdS; [279, 211] для некоторых легированных кристаллов ZnSe и ZnTe; [280] для CdTe(Li,Cl); [281] для CdTe, содержащего примеси элементов IV группы.

Анализ возможных обменных реакций II-VI соединений со многими металлами представлен в работе [282].

Среди оригинальных работ наибольший интерес представляют относящиеся к исследованию влияния примесей, чаще всего обнаруживавшихся в номинально нелегированных кристаллах, на свойства материалов. К таким загрязнениям следует отнести, кроме Cu, Mn, V [262], и Fe, Cr, Co, Al [256, 287-289]. Некоторые элементы из последнего ряда используются и как легирующие добавки для придания кристаллам специальных характеристик, требуемых в определенных практических применениях. Подробнее об этом будет рассказано в главе 5 (разделы 5.1, 5.3). Здесь же подчеркнем, что примеси железа, хрома и кобальта вводятся во многие II-VI соединения для получения кристаллов, из которых изготавливаются пассивные модуляторы добротности резонаторов в лазерах ближнего ИК диапазона и активные среды лазеров среднего ИК диапазона [270-274].

В разделе 3.2 главы 3 отмечалось, что широкие полосы внутрицентрового поглощения с максимумом вблизи длины волны $3 \cdot 10^{-6}$ м в спектрах пропускания ИК излучения кристаллами ZnSe (Рисунок 24) вызваны наличием примеси железа. Инфракрасное поглощение ZnSe:Fe исследовано авторами [256], которые показали, что его причиной является переход $^5E \rightarrow ^5T_2$ в ионах Fe^{2+} , а ширина полосы обусловлена взаимодействием электронной и фононной подсистем кристалла. В [256] также установлено, что поглощение в этой полосе пропорционально концентрации железа, что позволяет количественно определять его содержание в кристаллах из данных ИК спектроскопии расчетом по уравнению (45):

$$\lg C = A \lg \beta + B \quad (45)$$

где C – концентрация примеси в м^{-3} , β – коэффициент поглощения (для ZnSe:Fe – на длине волны $3 \cdot 10^{-6}$ м), выраженный в м^{-1} , $A=0,896$ и $B=22,169$.

Позже авторами [275] были изучены люминесцентные свойства кристаллов ZnSe , ZnCdSe и ZnSSe , легированных железом; аналогичные исследования ZnSe , легированного Ni и Fe проведены в [277]. Влияние примеси Fe на электронную структуру CdTe:Fe рассмотрено в [276, 283]. Магнитные свойства ZnFeSe были изучены авторами [278], показавшими, что этот материал является полумагнитным полупроводником.

Аналогичная информация по $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}:\text{Cr}$ представлена в научной литературе менее подробно, в частности, отсутствуют точные данные по инфракрасному поглощению в соответствующей полосе, максимальные значения коэффициента поглощения в которой соответствуют длинам волн, меньшим чем в $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}:\text{Fe}$. На Рисунке 41 показаны спектры поглощения ИК излучения кристаллами ZnSe , легированными Cr и Fe в разных концентрациях. Видно, что максимум поглощения, определяемого электронным переходом в ионах Cr^{2+} , соответствует длине волны $1,8 \cdot 10^{-6}$ м. Используя методику [256] можно показать, что коэффициент поглощения на этой длине волны пропорционален содержанию хрома в кристаллах и эта зависимость подчиняется уравнению (45), в котором изменятся только значения постоянных коэффициентов ($A=1,376$, $B=20,697$). Эмиссионные характеристики $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}:\text{Cr}$ рассматриваются в [284], где установлено, что максимумы люминесценции при низких температурах соответствуют волновым числам 4400 см^{-1} для CdS и 4200 см^{-1} для CdSe .

Содержание примеси Co в номинально нелегированных кристаллах, полученных из современного сырья высокой очистки, обычно не превышает 5 ppb. Для изготовления пассивных модуляторов кобальтом легируют кристаллы ZnS , что приводит к появлению полосы внутрицентрового поглощения с максимумом вблизи длины волны $2,85 \cdot 10^{-6}$ м (спектр пропускания ИК излучения образцом ZnS:Co представлен на Рисунке 71b в разделе 5.3.1 главы 5). Как и в случае $\text{A}^{\text{II}}\text{B}$ -

^{VI}Fe и $A^{II}B^{VI}Cr$ коэффициент поглощения в этой полосе пропорционален концентрации хрома и подчиняется уравнению (45).

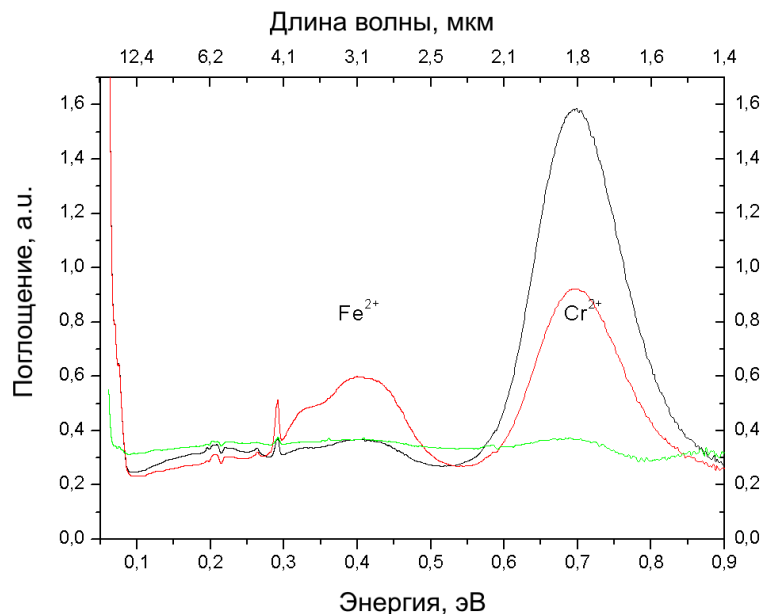


Рисунок 41. Спектры поглощения ИК излучения кристаллами ZnSe, легированными Cr и Fe в различных концентрациях (здесь максимальное поглощение, связанное с электронным переходом в ионах Cr^{2+} , соответствует содержанию хрома $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Толщина образцов 0,01 м, $T \approx 300 \text{ К}$.

Донорная примесь алюминия в $A^{II}B^{VI}$ рассматривается преимущественно как крайне нежелательная с точки зрения оптических применений этих материалов, так как в ее присутствии возрастает поглощение на свободных носителях (СН). Количественно влияние Al на оптические свойства изучено, в основном, для селенида цинка в работах [287-288], где показано, что в диапазоне концентраций $3,45 \cdot 10^{17} - 3,45 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ на три порядка возрастает концентрация СН (электронов), что сопровождается ростом их подвижности приблизительно в 20 раз. Оптически это выражается в сильном падении светопропускания в диапазоне длин волн от $7 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ и до решеточного края области прозрачности вследствие интенсивного поглощения на СН [287]. Одновременно в диапазоне волновых чисел $500 \div 800 \text{ см}^{-1}$ появляется группа полос поглощения с удвоенными частотами локальных колебаний, обусловленных дефектами в решетке ZnSe, связанными с наличием приме-

си Al [288]. В [289], при исследовании влияния примесей Cu, Al, Mg и Mn на механические свойства кристаллов селенида цинка, установлено, что легирование их алюминием вдвое повышает предел текучести материала.

Развитие технологий выращивания кристаллов II-VI соединений постоянно повышало требования к чистоте исходных материалов. В настоящее время суммарное содержание посторонних примесей в элементарном сырье, используемом для синтеза загрузок $A^{II}B^{VI}$, обычно не превышает $1 \cdot 10^{-4} \%$ (см., например, [290]). Параллельно возросла чистота углеграфитовых конструкционных материалов. Поэтому можно сказать, что влияние конструкционных материалов на свойства кристаллов халькогенидов металлов в части загрязнения их посторонними примесями не только в целом исследовано, но и отчасти утратило актуальность. Это относится как к II-VI соединениям, так и к другим халькогенидам металлов. Например, при синтезе GaB^{VI} из элементов, материалы с чистотой менее 99,9999 % как правило не используются [291].

Влияние рабочей атмосферы ростовых установок, как показано в главе 3, действительно было плохо изучено на момент начала работ. В части воздействия газов, под давлением которых выращивают кристаллы из расплава, на свойства халькогенидов металлов, этот пробел в значительной степени заполнен результатами, представленными в главе 3 диссертации.

Можно выделить три основных вопроса, соответствующих тематике данной главы, которые длительное время оставались актуальными. Во-первых, это проблемы взаимодействия халькогенидов металлов с углеграфитовыми материалами, приводящие к сокращению сроков службы тиглей, тепловых узлов и экранов ростовых установок из-за их частичного разрушения. Во-вторых, вопросы поступления в кристаллы и распределения в них примеси железа. В-третьих, недостающие данные о взаимодействии газовых примесей в рабочей атмосфере ростового оборудования с халькогенидами металлов.

Сведения о результатах взаимодействия углеграфитовых материалов с расплавами и парами выращиваемых соединений на момент начала работ практически полностью отсутствовали. Существенно позже, в 2005 году, появилась работа

[292], в которой было показана возможность твердофазной реакции сульфида цинка с графитовым порошком при температурах 1625-1775 К, приводящей к образованию углеродных микротрубок диаметром до $2 \cdot 10^{-6}$ м.

Влияние примеси железа на свойства кристаллов, в основном, II-VI соединений, как показано выше в этом разделе, было хорошо изучено и представлено в научной литературе. При этом оставался открытым вопрос об источниках поступления Fe в материалы – как уже отмечалось в разделе 3.2 главы 3, в выращенных из расплава кристаллах $A^{II}B^{VI}$ концентрация железа в ряде случаев может превышать суммарное содержание его в сырье и графите тигля.

В рабочей атмосфере ростовых установок всегда содержатся примеси. В основном, это остаточные газы воздуха и H_2O . Атмосферная влага и воздух адсорбируются углеграфитовыми материалами, используемыми для изготовления тиглей, тепловых узлов и экранов. Вода, кроме того, может поступать в объем камер оборудования при закачке инертных газов, так как является одной из примесей в них наряду с кислородом, азотом, метаном и CO_2 [293-294]. Влияние газовых примесей в рабочей атмосфере установок на свойства кристаллов практически не изучено.

В данной главе будут рассмотрены эти три проблемы. Представленные ниже результаты опубликованы в наших работах [40, 47, 85, 91-92, 95, 129, 136, 138, 146-148, 467].

4.2. Взаимодействие халькогенидов металлов с углеграфитовыми материалами

Анализ известных результатов о влиянии внешних факторов на свойства кристаллов халькогенидов металлов, выполненный в разделе 4.1, показывает, что взаимодействие этих соединений с углеграфитовыми изделиями практически не исследовано. Учитывая, что, для выращивания кристаллов из расплава, тигли,

тепловые узлы и экраны ростовых установок изготавливают именно из этих материалов, проблема является весьма актуальной. Особенно важна она при получении наиболее тугоплавких халькогенидов, таких, как сульфиды и селениды цинка и кадмия, когда применение других материалов во внутренних частях оборудования фактически невозможно, что было показано в главе 1. Но и выращивание более легкоплавких соединений металлов с халькогенами часто проводится на таких же установках.

Качественные результаты взаимодействия исследуемых веществ с графитом хорошо известны из практики выращивания кристаллов. Пары и расплавы халькогенидов металлов постепенно разрушают углеграфитовые детали. Этот процесс наиболее опасен для тиглей, обычно имеющих тонкие ($1 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-3}$ м) стенки, как показано на фотографиях Рисунка 62 в разделе 5.2 главы 5, и нагревательных элементов, электрические характеристики которых вследствие такого воздействия меняются не только от процесса к процессу, но и в ходе достаточно длительных циклов выращивания.

При сопоставимых температурах наиболее интенсивно взаимодействие с сульфидами металлов. Разрушающее воздействие ZnS ($T_m=2038$ K) и CdS ($T_m=1678$ K) выражено сильнее, чем у ZnSe ($T_m=1798$ K) и CdSe ($T_m=1513$ K). При этом CdS активнее, чем относительно более тугоплавкий ZnSe. Взаимодействие ZnTe ($T_m=1578$ K) с графитом заметно слабее, чем в случае CdSe. Самое легкоплавкое соединение в ряду $A^{II}B^{VI}$, CdTe ($T_m=1365$ K), оказывает наименьшее влияние на углеграфитовые материалы. Воздействие GaS ($T_m=1288$ K) сопоставимо с действием ZnTe. В ряду GaS – GaSe ($T_m=1269$ K) – GaTe ($T_m=1108$ K) реакционная способность заметно убывает при сопоставимых температурах плавления (значения T_m для GaB^{VI} и ZnS приводятся по нашим данным, остальные величины из Таблицы 1 в главе 1).

Соответственно, с экспериментальной точки зрения наиболее удобным было изучать взаимодействие графита с ZnS и CdS. Для этого были изготовлены ячейки, показанные на фотографиях Рисунка 42, из графитов МГ-осч-7-3, ГМЗ-осч-7-3 и МПГ-6. Выбор марок обусловлен применением их в деталях ростовых

установок: из МГ-осч-7-3 изготавливают штоки, тигли, нагреватели и токоподводы тепловых узлов, детали крепления в горячей зоне; из ГМЗ-осч-7-3 - обечайки тепловых экранов; из МПГ-6 – детали крепления для холодных зон.



Рисунок 42а. Детали экспериментальной ячейки



Рисунок 42б. Экспериментальная ячейка в сборе

Устройство экспериментальной ячейки показано на Рисунке 42а. Слева – камера для загрузки $A^{II}S$, в середине – перегородка с отверстием, справа - крышка. В опытах с графитами в камеру помещали навеску $\approx 20-25$ г кристаллического ZnS или CdS в виде цилиндрического столбика, камеру закрывали перегородкой с отверстием, затем завинчивали крышку. Пространство между перегородкой и крышкой оставалось пустым. На Рисунке 42б ячейка показана в сборе.

Поскольку взаимодействие $A^{II}S$ с плотными углеграфитовыми изделиями происходит относительно медленно из-за малой удельной поверхности последних, в качестве образцов сравнения использовали навески одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), полученные электродуговым методом, предварительно очищенные от фуллеренов и сажи до содержания трубок $\approx 80-90$ %. В этих экспериментах образцы ОУНТ объемом $\approx 3 \text{ см}^3$ помещали в пространство между перегородкой и крышкой ячеек.

В ходе проведения опытов нижняя камера ячейки нагревалась до температуры плавления соответствующего соединения $A^{II}S$, а температура на внутренней поверхности крышки была на $80-120$ градусов ниже. За время экспериментов

(≈ 10 – 12 час) навески $A^{II}S$ испарялись из объема ячеек полностью. Учитывая, что, как показано в главе 2, испарение паров через графитовую стенку ограничено коэффициентом проницаемости материала (см. Таблицу 7), можно полагать, что большая часть паров сначала проходила через отверстие в перегородке ячейки.

По окончании опытов на внутренней поверхности крышек ячеек обнаруживали слой осадка, состоявшего из тонкодисперсной сажи и графитовых нановолокон (ГНВ) большого, 10 – 300 нм, диаметра, имевших полый внутренний канал. Изображения ГНВ, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), показаны на Рисунке 43. Диаметр волокон не зависел от типа углеграфитового материала, а определялся составом $A^{II}S$ и составлял, в случае ZnS , 150 – 300 нм, а при обработке парами CdS – < 50 (обычно 10 – 20) нм.

В опытах с ОУНТ исходная загрузка трубок разрушалась полностью, слой осадка сажи и ГНВ на внутренней поверхности крышки был толще. Сами волокна отличались наклоном слоев, становившихся практически перпендикулярными оси волокна (Рисунок 43b).

Полученные результаты привели к выводу о необходимости тщательного исследования садков, образующихся на холодных частях ростовых установок при выращивании кристаллов $A^{II}S$. Как уже было показано в главе 2, в ходе анализа литературных данных (раздел 2.1), II-VI соединения имеют высокие давления собственных паров над жидкой фазой и диссоциируют при испарении; металлы испаряются атомарно, а халькогены – молекулярно. При этом коэффициенты диффузии паров A^{II} и B_2^{VI} во внешней среде (инертном газе) различны. При проведении ростовых процессов эти особенности свойств приводят к образованию на холодных частях ростовых установок нескольких зон осаждения. Одни из них содержат, в основном, осадок компонента с большим коэффициентом диффузии паров, содержащий также некоторое количество самого II-VI соединения. В других – осадок компонента с меньшим коэффициентом диффузии паров и заметное количество соединения. Поскольку пары $A^{II}B^{VI}$ диссоциируют полностью, полагается, что содержание собственно соединения в осадках обусловлено реакциями паров компонентов в газовой фазе, описываемыми уравнениями вида $2A^{II} + B_2^{VI} =$

$2A^{II}B^{VI}$. (Такие реакции известны и применяются при синтезе II-VI соединений и получении их кристаллов из газовой фазы [236]). Отсутствие четкого разделения компонентов в зонах осаждения очевидно связано с конвективным движением инертного газа в объеме ростовых установок, эффективно переносящим пары металлов и халькогенов.

Осадки, содержащие преимущественно металлы, плотные, в то время как смеси халькогенов с II-VI соединениями рыхлые, порошкообразные. При этом $A^{II}B^{VI}$, особенно в случае сульфидов, представлены и игольчатыми кристаллами различного диаметра, часто полыми, и их сростками, как показано на Рисунке 45а для сульфида цинка. При поверхностном исследовании таких осадков графитовых волокон в них не обнаруживается. Например, в случае ZnS, рентгеноструктурный анализ (Рисунок 44) показывает, что полученные образцы представляют собой однофазные кристаллы с гексагональной структурой типа вюртцита. Этот факт интересен сам по себе, так как фаза Pb_3ms является высокотемпературной; ниже 1293 К чистый сульфид цинка должен существовать в кубической модификации [262]. Вероятно, существуют причины, препятствующие переходу. В практике выращивания объемных кристаллов твердофазные структурные переходы вюрцит-сфалерит в II-VI соединениях можно предотвратить введением некоторых примесей в значительных концентрациях. Например, $2H-ZnS$ можно получить легированием его алюминием в процессе роста. Но в условиях замкнутого объема ростовой установки самопроизвольное загрязнение игольчатых кристаллов в осадках маловероятно.

При исследовании строения игл сканирующей электронной микроскопией их изломов обнаруживается, что многие игольчатые кристаллы армированы ГНВ, как показано на Рисунке 45b. Частичное растворение игольчатых кристаллов в кислотном травителе выявляет армирующие волокна (Рисунок 45c), а полное удаление сульфида цинка позволяет выделить волокна (Рисунок 45d) и подтвердить, что они углеродные по составу. При этом разброс величин диаметров армирующих ГНВ в осадках, образующихся в реальных процессах выращивания кристаллов $A^{II}S$, больше, чем отмечавшийся в вышеупомянутой серии экспериментов с

ячейками. В игольчатых кристаллах ZnS из осадков обнаруживаются и волокна, имеющие действительно наноразмерные диаметры (Рисунок 45). Можно предположить, что развитая структура армирующих ГНВ (Рисунок 45с) является причиной торможения перехода $2H \rightarrow 3C$ даже в относительно массивных иглах.

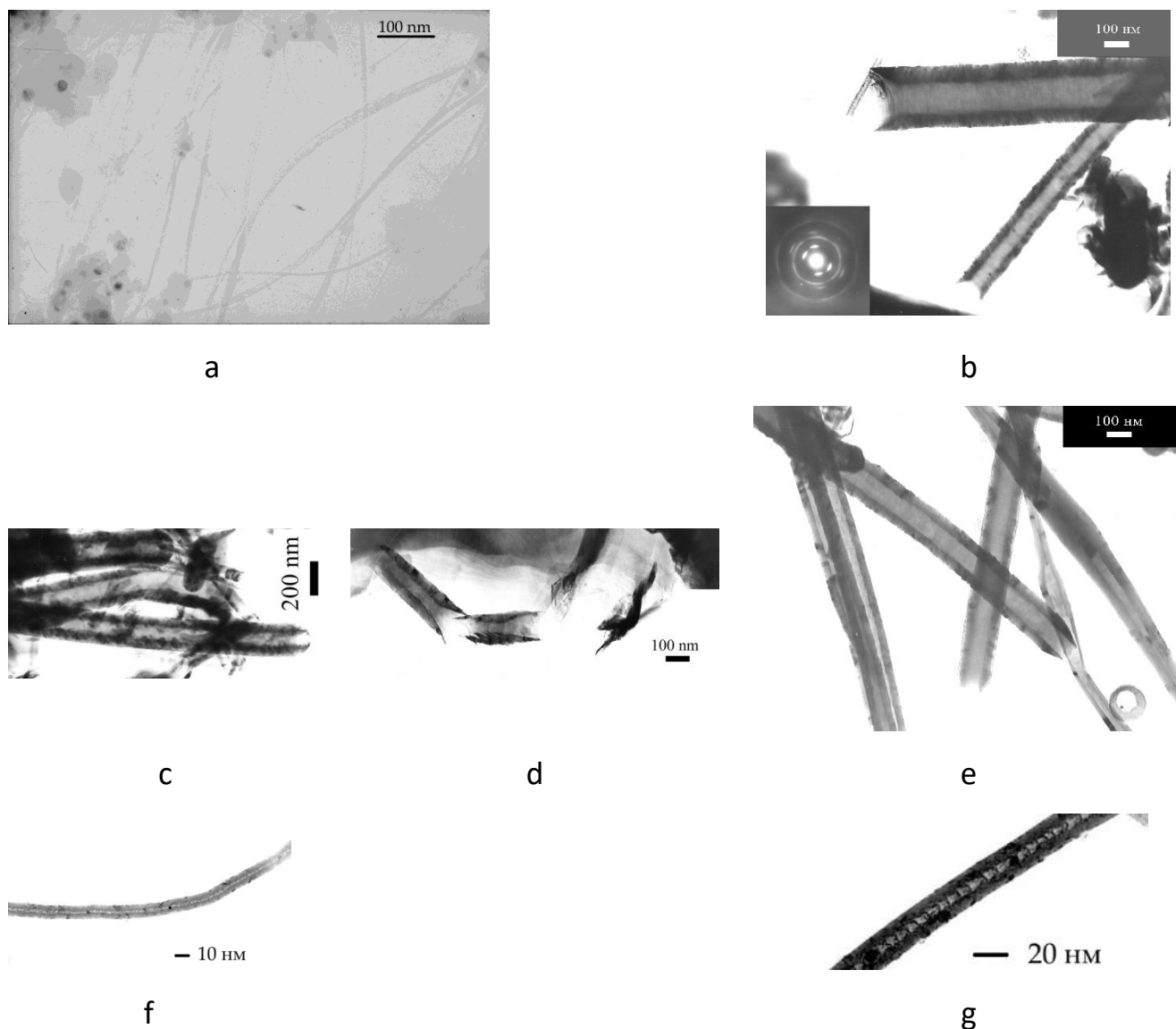


Рисунок 43. а – ОУНТ, выращенные электродуговым методом; б – ГНВ, полученные обработкой таких ОУНТ парами сульфида цинка; с, d и е – ГНВ, образовавшиеся при обработке пустых ячеек из ГМЗ-осч, МГ-осч и МПГ-6 парами ZnS; f и g – ГНВ при обработке ячеек из ГМЗ-осч и МГ-осч парами CdS. Изображения получены с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

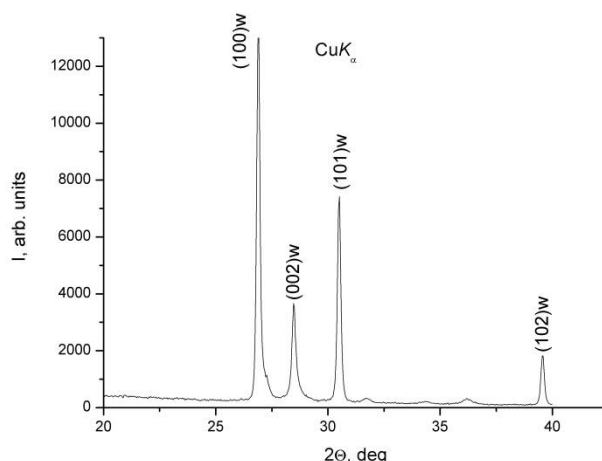
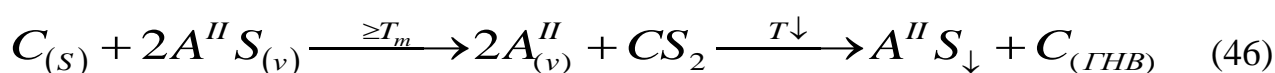


Рисунок 44. Дифрактограмма порошка из игольчатых кристаллов ZnS.

Из полученных результатов следует, что процесс взаимодействия $A^{II}S$ с углеграфитовыми материалами можно описывать уравнением реакции



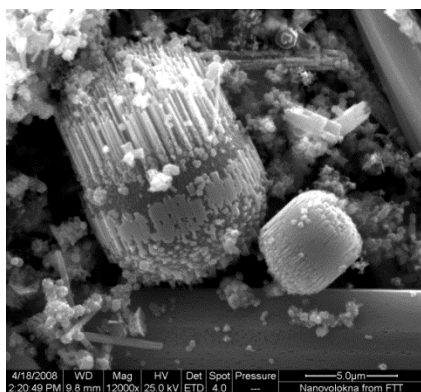
где индексы «v» и «s» относятся к паре и твердому состоянию, соответственно.

Можно полагать, что взаимодействие с селенидами металлов протекает по аналогичному пути.

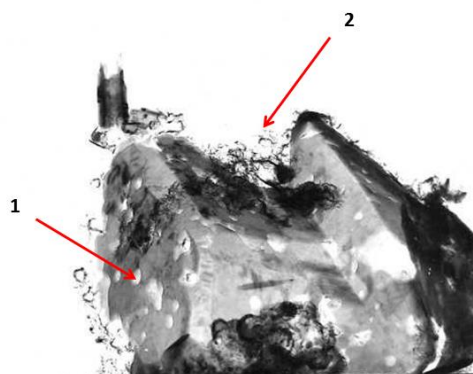
Избежать постепенного разрушения деталей ростовых установок в процессах получения кристаллов II-VI соединений очевидно не возможно. Следует отметить, что наиболее плотные графиты (МГ, МПГ) разрушаются несколько медленнее, чем, например ГМЗ. Однако графиты МПГ содержат много посторонних примесей. Поэтому графит МГ-осч является предпочтительным материалом для изготовления тиглей и деталей тепловых узлов ростового оборудования.

Процесс взаимодействия халькогенидов металлов с углеграфитовыми материалами можно рассматривать и как способ получения ГНВ, особенно в случае применения смеси ZnS и измельченных углеродных материалов в качестве источника. Для увеличения выхода волокон в данном исследовании использовали реактор, показанный на Рисунке 46, представляющий собой установку для выращи-

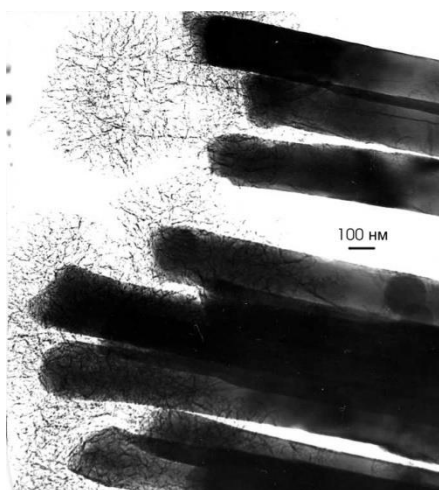
ния кристаллов халькогенидов металлов (см. также Главу 5, раздел 5.2), в которой навеска ZnS испарялась из тигля, а зона осаждения формировалась на верхней крышке внутреннего теплового экрана.



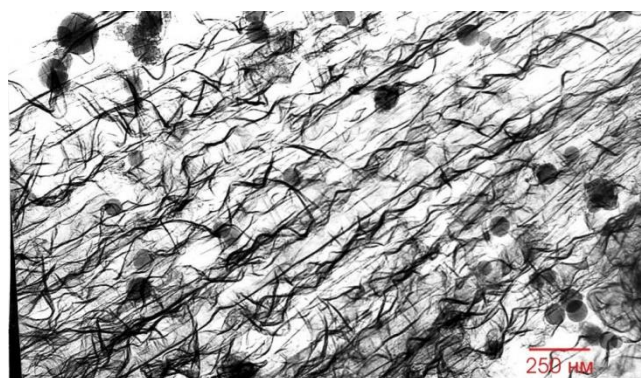
a



b



c



d

Рисунок 45. а – сrostки игольчатых кристаллов ZnS в осадке; б – выходы ГНВ на изломе игольчатого кристалла ZnS (стрелка 2); стрелкой 1 отмечен один из каналов с армирующими волокнами. (Рисунок 45а-45б: сканирующая электронная микроскопия выполнена – А. Н. Некрасовым, ИЭМ РАН); с – армирующие ГНВ, выявленные частичным растворением игольчатых кристаллов ZnS ; d - армирующие ГНВ, выявленные полным растворением игольчатых кристаллов ZnS). (Рисунок 45с-45d: просвечивающая электронная микроскопия выполнена в лаборатории структурных исследований ИФТТ РАН).

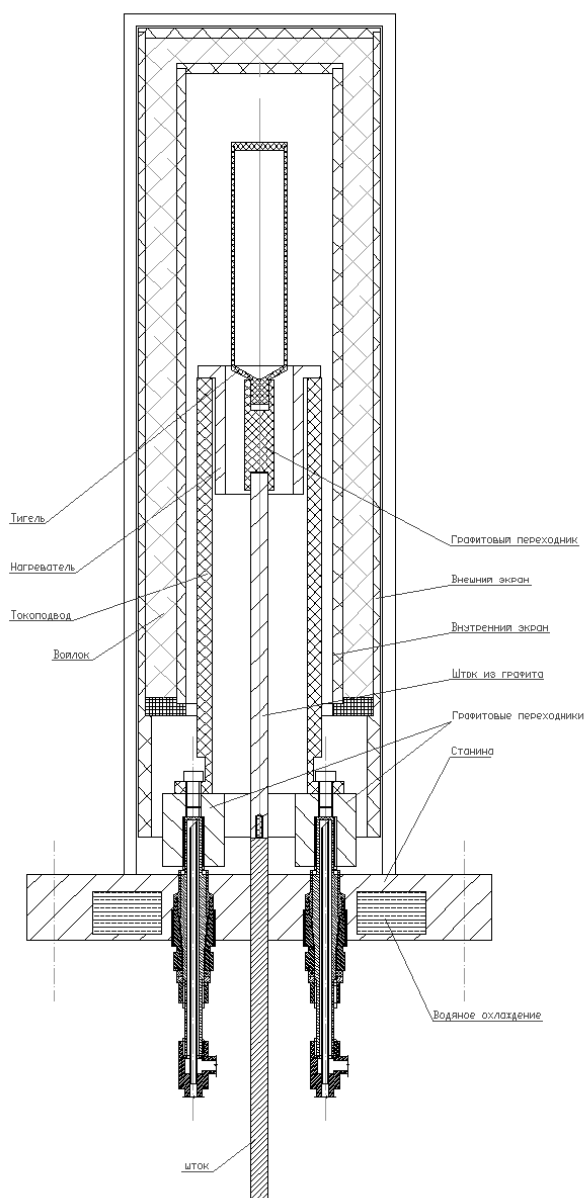


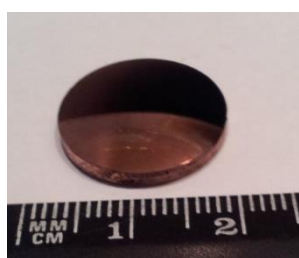
Рисунок 46. Установка для выращивания кристаллов халькогенидов металлов.

При малых удельных скоростях испарения (см. главу 2) компонентов сульфида цинка в зоне осаждения реактора (позиция 7 на Рисунке 46) образуются его нанокристаллы, армированные ГНВ. При испарении больших навесок ZnS они разрастаются в игольчатые микрокристаллы. Выбор больших удельных скоростей испарения позволяет получать относительно тонкие, диаметром ≤ 10 нм, графитовые волокна с содержанием $\text{ZnS} \approx 4$ % (масс.), выход которых, после очистки их от сульфида цинка, составляет до 200 см^3 в одном процессе (Рисунок 47).

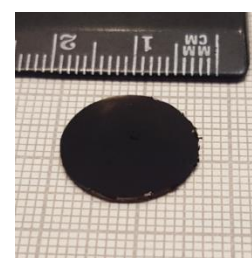
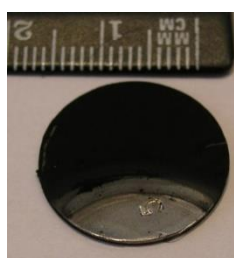


Рисунок 47. ГНВ, полученные реакцией паров компонентов ZnS с измельченным графитом МГ-ос-7-3 в серии экспериментов. Объем каждой чашки Петри $\approx 110 \text{ см}^3$.

ГНВ малого диаметра, выращенные в таком процессе, пригодны для изготовления автоэлектронных источников эмиссии, работающих при низких температурах и применяемых для изучения свойств инжектированных зарядов в криогенных жидкостях и кристаллах, например, в твердом гелии. Обычные холодные катоды для этих целей мы получаем выращиванием слоя углеродных нанотрубок на медных или стальных подложках (Рисунок 48а). Применение тонких ГНВ позволяет существенно упростить процесс и наносить их на пористые стальные подложки механически, через слой тонкодисперсной сажи (Рисунок 48б).



a



b

Рисунок 48. Холодные катоды, изготовленные (а) электродуговым методом на медной (слева) и стальной (справа) подложках; (б) – механическим нанесением ГНВ на пористую стальную подложку. Автоэлектронный источник эмиссии (б) изготовлен А. А. Левченко в лаборатории квантовых кристаллов ИФТТ РАН

Характеристики таких диодов сопоставимы с параметрами холодных катодов, изготовленных электродуговым способом. Например, в сверхтекучем He-II при температуре 1,6 К ток отрицательных зарядов на уровне 10^{-12} А возникает при напряжении -140 В при использовании источников, изготовленных электродуговым осаждением УНТ, и при -260 В для катодов, полученных механическим нанесением ГНВ (вольт-амперная характеристика такого диода показана на графике Рисунка 49). Возможность изготовления холодных катодов механическим нанесением графитовых волокон можно объяснить склонностью ГНВ к разрушению (см. Рисунок 43d) по образующим их слоям. Короткие обломки волокон с большей вероятностью занимают вертикальное или близкое к нему положение на поверхности подложки. Изготовить же источники из прочных УНТ таким способом сложно, так как механически нанесенные нанотрубки располагаются преимущественно параллельно металлической подложке.

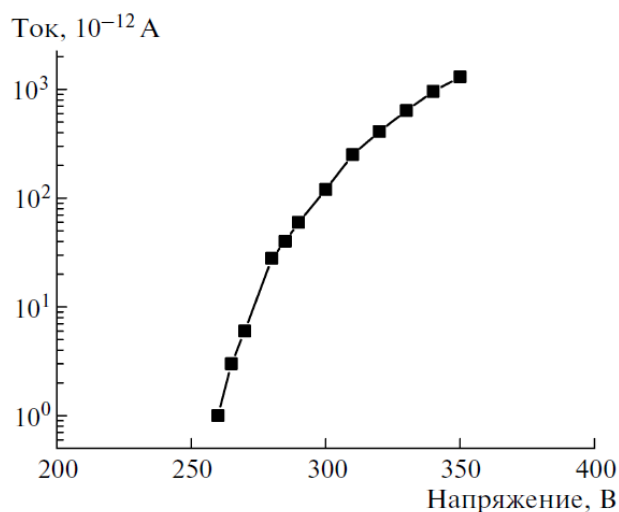


Рисунок 49. Зависимость тока отрицательных зарядов в сверхтекучем He-II при температуре 1,6 К от приложенного напряжения. Источник (Рисунок 48b) изготовлен втиранием ГНВ в пористую металлическую подложку через слой сажи. Характеристика снята А. А. Левченко и Ю. В. Котовым в лаборатории квантовых кристаллов ИФТТ РАН

4.3. Особенности распределения примеси железа в кристаллах II-VI соединений, выращенных из расплава, и его связь с составом рабочей атмосферы ростового оборудования

Как уже отмечалось в главе 3 и в разделе 4.1 концентрация железа в кристаллах II-VI соединений, выращенных из расплава, может превышать суммарное содержание Fe в сырье и графите тигля. В булях $A^{II}B^{VI}$, выращенных из исходных материалов с концентрацией железа $<1 \cdot 10^{-5}$ % (масс.) в тиглях из МГ-осч-7-3 с содержанием железа $1 \cdot 10^{-5}$ % (масс.) [298], может обнаруживаться до $8 \cdot 10^{-4}$ % (масс.) Fe при малых, $< 4 \cdot 10^{-6}$ м/с, скоростях движения тигля. Например, на Рисунке 26 показан спектр пропускания ИК излучения образца ZnSe толщиной 0,01 м, содержащего $4,5 \cdot 10^{-4}$ % (масс.) железа, а на Рисунке 50 – спектр ZnS толщиной $2 \cdot 10^{-3}$ м с концентрацией $3,8 \cdot 10^{-4}$ % (масс.) Fe. Оба спектра сняты при температуре ≈ 300 К.

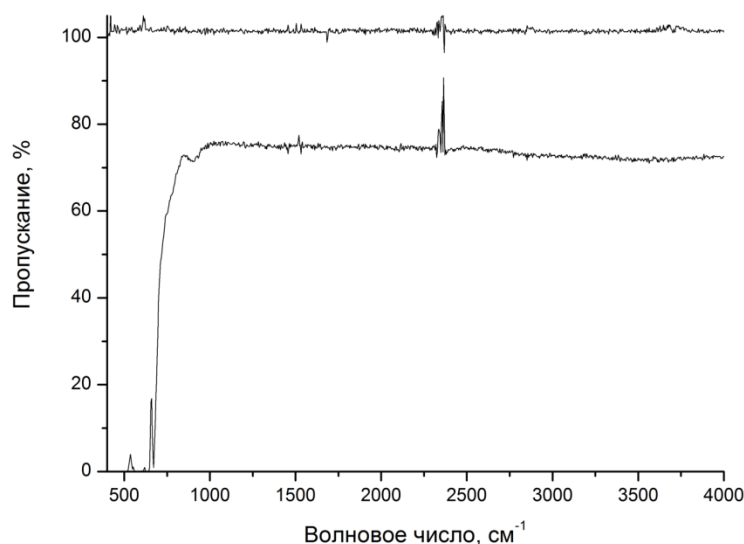


Рисунок 50. Спектр пропускания ИК излучения полированным образцом ZnS толщиной $2 \cdot 10^{-3}$ м, содержащим примесь железа в концентрации $3,8 \cdot 10^{-4}$ % (масс.)

Примесь количественно определяется в кристаллах ИК спектроскопией, так как электронный переход ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ в ионах Fe^{2+} приводит к появлению широкой

полосы внутрицентрового поглощения, обусловленной взаимодействием электронной и фононной подсистем кристалла. Коэффициент поглощения в максимуме этой полосы пропорционален концентрации железа; зависимость описывается уравнениями вида (45) [256]. Предел чувствительности спектрофотометрического определения содержания Fe можно оценить из данных [256] как $5 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ % (масс.) для образцов ZnSe толщиной 0,1-0,04 м, соответственно. Авторами [256], при исследовании оптических свойств ZnSe:Fe, также сделано предположение о поступлении примеси из материала тигля.

Для проверки этого предположения была выбрана серия номинально нелегированных кристаллов селенида цинка, выращенных модифицированным методом Бриджмена под давлением Ar 2,0 МПа при скоростях движения тигля в интервале $2,2 \cdot 10^{-6}$ - $4,2 \cdot 10^{-6}$ м/с. Содержание примеси железа в сырье и материале тигля было $< 1 \cdot 10^{-5}$ % (масс.). При отсутствии поступления примеси в расплав извне, можно было ожидать, что ее распределение будет подчиняться уравнению Пфанна (47), известному из [299]:

$$C_{\text{Fe}} = kC_0(1 - g)^{k-1} \quad (47)$$

где C_0 и C_{Fe} – начальная концентрация железа в расплаве и концентрация его в кристалле, соответственно; k – коэффициент распределения примеси; g – текущая относительная координата по кристаллу.

При построении графиков для различных скоростей выращивания в координатах $\lg(\frac{C_{\text{Fe}}}{kC_0})$ и $-\lg(1 - g)$ должно получиться семейство прямых с наклонами, отвечающими эффективным значениям $(k_e - 1)$, показанное пунктирными линиями на графике Рисунка 51. Предельный наклон должен быть при $k_e \rightarrow 0$. Однако экспериментальные кривые на этом графике не подчиняются уравнению (47) и наблюдаемый ход зависимости свидетельствует о подпитке расплава примесью, причем отклонения от линейной логарифмической зависимости увеличиваются с

понижением скорости движения тигля и максимальны на некотором удалении от начальной части кристалла ($0,35 < g < 0,45$).

Можно предположить три возможных механизма поступления железа в расплав:

- 1). При постоянном во времени удельном потоке примеси;
- 2). При контактном нахождении источника и диффузионном контроле потока;
- 3). При удаленном источнике с малой массоотдачей и диффузионном переносе примеси в расплав.

Для каждого случая можно получить дифференциальное уравнение распределения путем добавления соответствующего члена к уравнению баланса массы примеси.

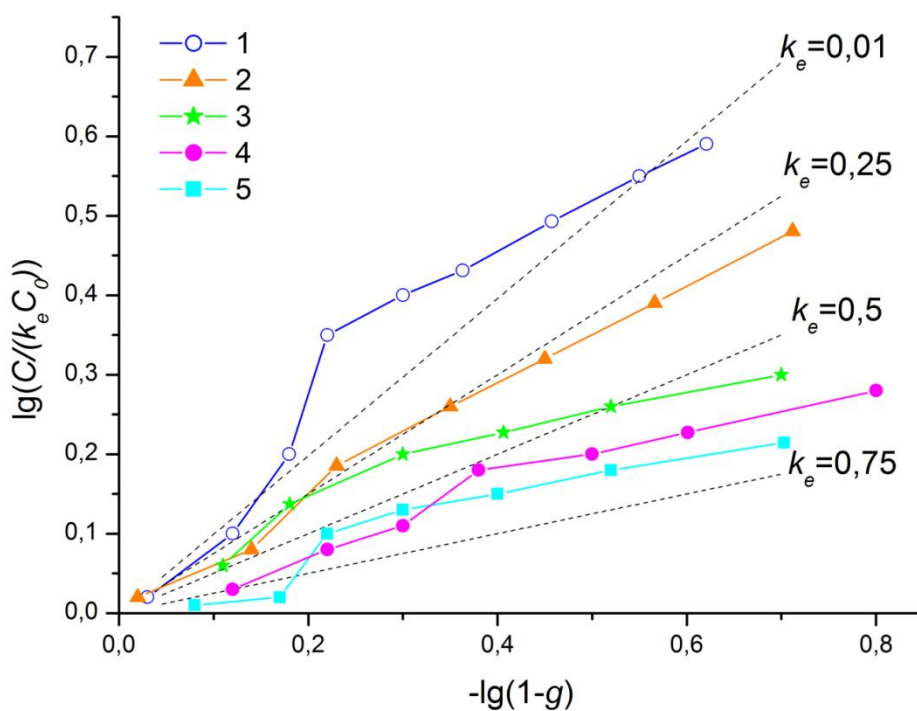


Рисунок 51. Осевое распределение примеси железа в кристаллах ZnSe, выращенных при скоростях движения тигля $2,2 \cdot 10^{-6}$ м/с (кривая 1), $2,8 \cdot 10^{-6}$ м/с (кривая 2), $3,3 \cdot 10^{-6}$ м/с (кривая 3), $3,75 \cdot 10^{-6}$ м/с (кривая 4), $4,17 \cdot 10^{-6}$ м/с (кривая 5). Пунктирными линиями показаны результаты расчета по уравнению (47) при заданных значениях эффективных коэффициентов распределения.

В случае постоянного потока дифференциальное уравнение имеет вид (48):

$$\frac{dC}{dg} = \frac{(1-k)C}{1-g} + \frac{\Pi f L}{v_p S} \quad (48)$$

и приводит к решению (49):

$$C = C_0(1-g)^{k-1} + \frac{(1-g)\Pi f L}{v_p S(2-k)} [(1-g)^{k-2} - 1] \quad (49)$$

где Π - удельный поток примеси ($\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$); f и S – периметр и площадь поперечного сечения столба расплава; L – длина кристалла; v_p – скорость движения границы раздела расплав – кристалл, за которую в расчете принята скорость движения тигля.

При расчете по уравнению (49) значения технологических параметров были приняты соответствующими эксперименту, результаты которого представлены кривой 1 на Рисунке 51: $v_p = 2,2 \cdot 10^{-6}$ м/с, $L = 0,1$ м, $f = 0,12$ м, $S = 0,12$ м², $C_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ % (масс.). Величина Π была задана так, чтобы значения $\lg(\frac{C_{\text{Fe}}}{kC_0})$ находились в интервале, примерно соответствующем экспериментальным величинам.

Полученное по этой модели распределение примеси (кривая 1 на Рисунке 52) отличается подъемом в начальной части кристалла ($g < 0,35$), характер которого не соответствует ходу экспериментальной зависимости.

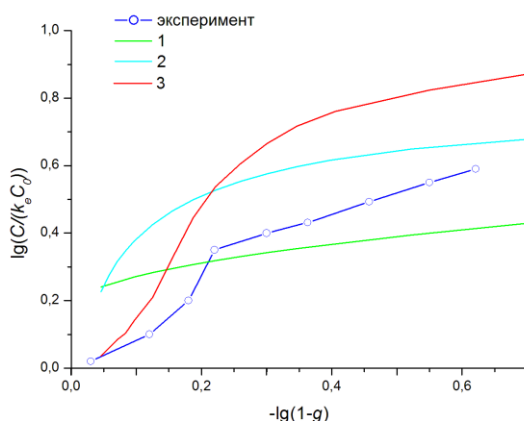


Рисунок 52. Осевое распределение примеси железа в кристаллах ZnSe. Экспериментальная кривая соответствует кривой 1 на Рисунке 51. Кривые 1-3 – расчет по уравнениям (49), (51) и (54), соответственно.

Учет контактно-диффузионного механизма получен введением в уравнение (48) зависящего от времени удельного потока так, что количество поступившего в расплав вещества M пропорционально квадратному корню из произведения коэффициента диффузии D и времени τ . $M \sim a\sqrt{D\tau}$, где a – коэффициент пропорциональности. Тогда

$$\frac{dC}{dg} = \frac{(1-k)C}{1-g} + \frac{aC^*f\sqrt{LD}}{2S\sqrt{v_p}(1-g)} \quad (50)$$

что приводит к решению, близкому к (49):

$$C = \frac{aC^*f\sqrt{LD}(1-g)^{k-1}}{2S\sqrt{v_p}} \int_0^g \frac{(1-g)^{1-k}}{\sqrt{g}} dg \quad (51)$$

где C^* - концентрация примеси в источнике.

Расчет по уравнению (51), с технологическими параметрами эксперимента, представленного кривой 1 на Рисунке 51, и величинами $a=5$ и $C^*=1 \cdot 10^{-5}$ приводит к распределению примеси, представленному кривой 2 на Рисунке 52. В этом случае подъем величины $\lg(\frac{C_{Fe}}{kC_0})$ в начальной части кристалла более выражен, чем в предыдущей модели, но характер кривой тоже не соответствует ходу экспериментальной зависимости.

Дистанционный диффузионный механизм можно моделировать ведением удаленного на расстояние R источника с концентрацией примеси C_R^* и коэффициентом массоотдачи α , которые совместно с коэффициентом диффузии примеси D задают величину диффузионного критерия Био $Bi = \alpha R / D$ [268]. В нашем случае, очевидно, что $Bi \ll 1$ и тогда концентрация C_n у поверхности расплава и удельный поток примеси через его поверхность определяются диффузионным критерием Фурье $Fo = D\tau / R^2$ [268] в уравнении (52), известном из [300-301]:

$$C_n = C_R^*[1 - \exp(-2BiFo)] \quad (52)$$

где Fo можно вычислить как $Fo = DLg/(R^2 v_p)$.

Тогда (48) переходит в уравнение

$$\frac{dC}{dg} = \frac{(1-k)C}{1-g} + \frac{AC_R^* f L [1 - \exp(-2BiFo)]}{v_p S} \quad (53)$$

с решением

$$C(1-g)^{1-k} = \frac{AC_R^* f L}{v_p S} \int_0^g (1-g)^{1-k} [1 - \exp\left(-\frac{2\alpha L g}{v_p R}\right)] dg \quad (54)$$

где A – коэффициент пропорциональности, а первообразная для подинтегрального выражения упрощается при $2\alpha L/(Rv_p) \ll 1$.

Результаты расчета с теми же технологическими параметрами и при $C_R^* = \text{const.}$ и $A = \text{const.}$ представлены на Рисунке 52 как кривая 3. Экспоненциальная форма уравнения (54) дает перегиб в зависимости концентрации примеси от текущей координаты, близкий к наблюдаемому экспериментально. Можно также показать, что при росте величины v_p будет наблюдаться снижение концентрации, что соответствует данным, полученным в опытах (Рисунок 51).

Результаты моделирования вариантов подпитки позволяют предположить, что наиболее вероятным является диффузионное загрязнение от дистанционно расположенного источника, массоперенос от которого лимитируется малой величиной коэффициента массоотдачи. Поскольку железо содержится во всех графитовых деталях, локализовать источник сложно, особенно учитывая, что температура графитовых поверхностей меняется в ходе процесса. Поэтому важно изучить собственно механизм переноса примеси с целью исключения транспортирующего агента из рабочей атмосферы ростового оборудования.

Наиболее вероятными агентами являются примеси в рабочей атмосфере, представляющие собой атмосферные газы. Перед проведением ростовых процессов камеры установок вакуумируют, но это не приводит к полной десорбции воздуха с поверхности графитовых деталей. Исследование возможного участия азота

и водорода в переносе примеси Fe изучали при выращивании кристаллов II-VI соединений под давлениями N_2 и аргоно-водородной смеси, содержавшей 30 % H_2 . При сопоставимых технологических параметрах процессов не отмечали повышения содержания железа в кристаллах, в сравнении с булями, выращенными в атмосфере аргона. Что касается O_2 , CO_2 и паров воды, то при температурах ростовых процессов и очевидном избытке углерода весь кислород, в том числе и из упомянутых соединений, должен перейти в монооксид углерода [302]. CO является наиболее вероятным транспортирующим агентом, так как при температурах 473 - 673 К образует с железом карбонилы $Fe(CO)_i$ ($i=1, \dots, 5$) [303]. Температурные интервалы реакций образования зависят от давления монооксида углерода, но, при любых его давлениях, разложение карбониллов в атмосфере CO с выделением свободного железа происходит при температуре выше 673 К [303]. В наших экспериментах (см. главу 3) по выращиванию ZnSe под давлением оксида углерода (II) отмечалось повышенное содержание железа в кристаллах. На Рисунке 24 показаны спектры пропускания ИК излучения образцами селенида цинка из кристаллов, выращенных в атмосфере CO 2,0 и 4,0 МПа. Они содержат $6,5 \cdot 10^{-4}$ % (масс.) и $7 \cdot 10^{-4}$ % (масс.) Fe, что существенно выше содержания этой примеси как в сырье ($<10^{-5}$ %), так и в графитовых деталях ($<10^{-5}$ % масс.).

Опираясь на результаты исследования газотранспортных реакций с участием $Fe(CO)_i$ [303], можно предположить, что в замкнутом объеме камеры ростовой установки монооксид углерода извлекает железо на графитовых поверхностях с температурой < 673 К. Образующиеся карбонилы попадают в горячую зону с конвективным потоком рабочего газа, где разлагаются, обеспечивая поступление примеси в расплав. Процесс, вероятно, лимитируется площадью графитовых деталей, имеющих температуру, необходимую для образования карбониллов, и доступностью железа для извлечения из поверхности путем реакции с CO.

Для проверки предполагаемого химизма переноса была исследована зависимость валового содержания железа в 50 кристаллах селенида цинка от концентрации монооксида углерода C_{CO} в рабочей атмосфере ростовых установок. Величины C_{CO} определяли спектрофотометрически в пробах газа рабочей атмосферы.

Методика измерений уже изложена в разделе 3.2 главы 3, где также приведен калибровочный график в координатах приведенной оптической плотности и C_{CO} (Рисунок 22). Валовое содержание железа в кристаллах C_{Fe} определяли также спектрофотометрически, как описано в [256] и выше в этой главе; соответствующая калибровка представлена уравнением (45). В качестве образцов использовали слитки ZnSe целиком, при этом торцы буль шлифовали и полировали. Следует отметить, что при такой методике отбора газовых проб концентрация CO соответствует содержанию его в кювете длиной 0,1 м и объемом $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ при комнатной температуре и давлении 0,1 МПа. При определении величин C_{Fe} возможна незначительная неучтенная ошибка, возникающая при шлифовке и полировке торцов кристаллов.

Экспериментальные результаты изучения $C_{Fe}=f(C_{CO})$ представлены в виде графиков на Рисунке 53. Для получения кривой 1 был использован 21 кристалл ZnSe; все эти були выращены под давлением Ar 2,0 МПа при скорости движения тигля $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$. Кривая 2 показывает данные для 29 слитков селенида цинка, полученных в атмосфере 2,0 МПа Ar (22 кристалла), N_2 (3 слитка), Ar+ H_2 (2 були), Kr (2 кристалла) при $v_p=4,2 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$. Вертикальными пунктирными линиями на графиках ограничен интервал C_{CO} между пределом чувствительности ее измерений и максимальной величиной, наблюдавшейся в опытах без специального добавления CO в рабочую атмосферу. Создание более высоких концентраций обеспечивалось добавлением CO_2 в камеры установок перед закачкой газов рабочей атмосферы соответствующих опытов.

Из данных на Рисунке 53 видно, что содержание железа в кристаллах ZnSe быстро нарастает с ростом C_{CO} до $\approx 0,8 \text{ \% (об.)}$ в газовых пробах, после чего практически не меняется. Объяснение может состоять в том, что, в реальных условиях процесса, ограничено количество железа, доступного для извлечения реакцией с CO. Соответственно, при достижении некоторой концентрации монооксида углерода поток примеси становится практически постоянным. С этим же обстоятельством связана и незначительная разница концентраций Fe в слитках ZnSe, выращенных под давлениями CO 2,0 и 4,0 МПа (см. спектры пропускания на Рисунке

24). В целом, наблюдаемый результат не противоречит предложенной выше модели подпитки расплава от удаленного источника с малой массоотдачей при диффузионном переносе примеси в расплав.

При этом C_{Fe} выше в кристаллах, выращенных с меньшей скоростью движения тигля, что соответствует результатам, наблюдавшимся при исследовании распределения примеси Fe по длине слитков (Рисунок 51).

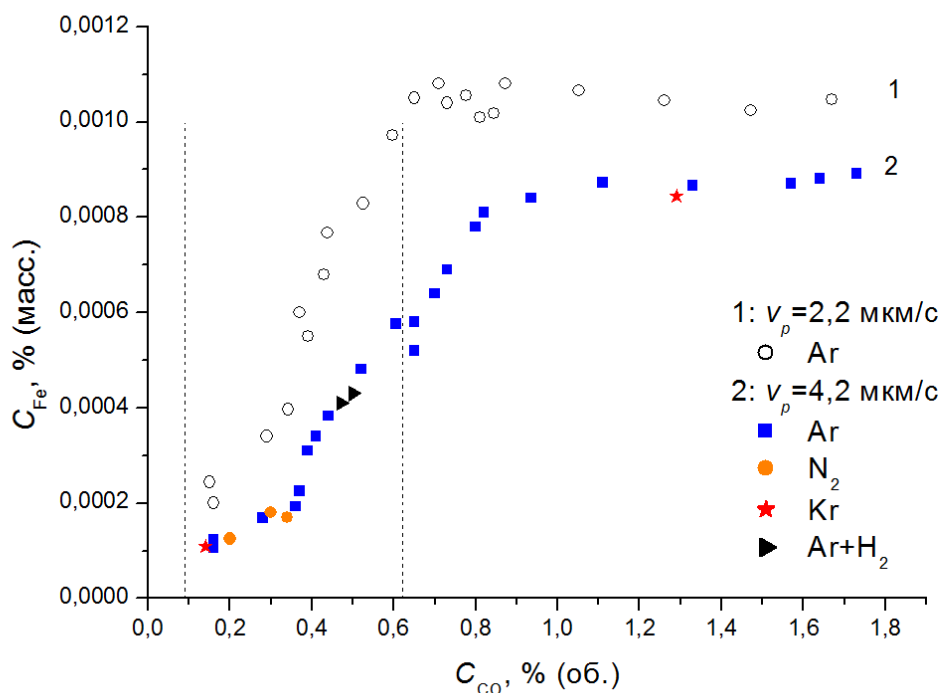


Рисунок 53. Зависимость концентрации железа в кристаллах ZnSe от содержания СО в пробах газа из камер ростовых установок. 21 слиток выращен под давлением Ar 2,0 МПа при скорости движения тигля $2,2 \cdot 10^{-6}$ м/с (кривая 1) и 29 кристаллов получены в атмосфере 2,0 МПа Ar, N₂, Ar+H₂, Kr при $v_p = 4,2 \cdot 10^{-6}$ м/с (кривая 2). Вертикальными пунктирными линиями ограничен интервал C_{CO} между пределом чувствительности измерений и максимальной величиной, наблюдавшейся в опытах без специального добавления СО в рабочую атмосферу.

Полученные результаты задают направление технологических мер для снижения содержания примеси железа в кристаллах. Очевидно, что они должны приводить к уменьшению содержания монооксида углерода в рабочей атмосфере, для

чего необходимо снизить концентрацию кислорода и кислородсодержащих газов – CO_2 и водяных паров. Экспериментально было установлено, что степень предварительного разряжения камер оборудования слабо влияет на содержание CO , то есть вакуумирование не обеспечивает эффективной десорбции O_2 и кислородсодержащих газов с поверхностей графитовых деталей. Более того, существенное снижение остаточного давления, особенно с одновременным прогревом камер, приводит к отрицательному результату в силу конструктивных особенностей ростового оборудования. Все уплотнения установок рассчитаны на работу при высоких, 1-10 МПа и более, давлениях в камерах. Создание же разряжения < 1 Па может приводить к натеканию воздуха извне через уплотненные соединения.

В этой ситуации целесообразно было определить, какие графитовые материалы наименее эффективно удерживают кислород и его соединения, адсорбированные из воздуха. Было очевидно, что изучать следует, в первую очередь, наполнители тепловых экранов, имеющие высокую удельную поверхность и занимающие значительную часть объема камер ростовых установок. К моменту начала исследований в качестве таких материалов использовались активированный уголь БАУ-А (ГОСТ 6217-74), крошка графита МГ-осч-7-3 (ТУ 48-20-90-82), углеродная ткань ТМП-5 (ТУ 48-20-131-86). В Таблице 14 представлены результаты измерений концентрации оксида углерода (II) в аргоне при использовании этих наполнителей тепловых экранов в сравнении с неткаными углеграфитовыми материалами (войлоками). Во всех экспериментах давление Ar составляло 2,0 МПа, а температура нагрева была 1800 К.

Из полученных данных видно, что не отмечается явной корреляции содержания CO в камерах с плотностью материалов, перечисленных в Таблице 14. Снижение концентрации монооксида углерода скорее связано с технологиями получения теплоизоляции и нетканые углеграфитовые материалы оказываются предпочтительнее для применения в тепловых экранах. Действительно, переход к применению войлока типа «Войлокарб-22» позволил снизить содержание железа в номинально нелегированных кристаллах II-VI соединений до уровня $\leq 10^{-4}$ % (масс.), то есть на порядок.

В [303] показано, что с ростом давления СО в интервале 1-10 МПа массовая скорость удаления Fe с поверхности чистого железа значительно возрастает, что связано с изменением констант скорости реакций образования карбониллов. В наших экспериментах с выращиванием ZnSe под давлениями СО 2,0 и 4,0 МПа, как уже отмечалось, были получены близкие содержания Fe в кристаллах. Однако все остальные результаты по изучению содержания и распределения железа, представленные графиками на Рисунках 51-53, получены для слитков, выращенных под давлениями Ar и других газов в 2,0 МПа. В связи с этим было целесообразно определить зависимость концентрации Fe в номинально нелегированных кристаллах от давления газа рабочей атмосферы в камерах ростовых установок.

Таблица 14.

Содержание СО в атмосфере аргона ($P_{Ar} = 2,0$ МПа) при использовании различных наполнителей тепловых экранов ($T=1800$ К)

Материал теплоизоляции	БАУ-А ГОСТ 6217-74	Крошка МГ-осч-7-3 ТУ 48-20- 90-82	ТМП-5 ТУ 48-20- 131-86	НТМ-200 ТУ 16- 538-357- 80	Войлокарб-22 ТУ 1916-012- 18070047-00 изм. № 1
Насыпная или поверхностная плотность	< 240 кг/м ³	не установ- лено	0,25-0,28 кг/м ²	0,4 кг/м ²	0,45-0,71 кг/м ²
C_{CO} , моль/м ³	1,8 – 2,0	0,89-0,97	0,25-0,43	≈0,1	≈0,1

Такое исследование было выполнено и полученные данные представлены на графике Рисунка 54. Эксперименты проводились в установках, в которых материал набивки тепловых экранов уже был заменен на нетканый войлок, поэтому валовое содержание железа в полученных кристаллах ZnSe было существенно ниже, чем в предыдущих сериях опытов. Условия ростовых процессов отличались только величинами давления P . Действительно, полученные данные показывают рост концентрации Fe (приблизительно в 3 раза) при увеличении давления газа на

порядок. При этом не отмечается зависимости C_{Fe} от собственного состава рабочей атмосферы (Ar, N₂ или смесь аргона с водородом, содержащая 30 % H₂).

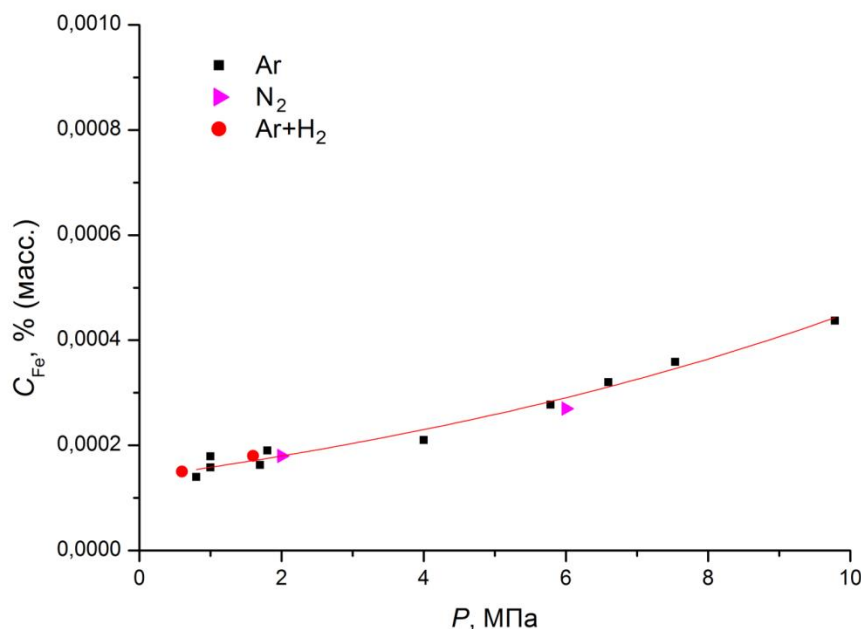


Рисунок 54. Содержание железа в кристаллах ZnSe в зависимости от давления газа рабочей атмосферы ростовых установок.

По результатам проведенных исследований можно предложить комплекс технологических мер по снижению содержания примеси железа в номинально нелегированных кристаллах халькогенидов металлов, выращиваемых из расплава. Для этой цели необходимо выбирать углеродистые материалы деталей ростовых установок, слабо адсорбирующие кислород и его соединения из воздуха. При подготовке процесса предварительное разряжение целесообразно ограничивать величинами ≈ 1 Па. За этой стадией должен следовать холостой прогрев установки до рабочей температуры под давлением инертного газа ≈ 8 –10 МПа с последующим сбросом давления и заменой газа. В качестве газа рабочей атмосферы предпочтительно выбирать инертный с малым содержанием кислорода и его соединений. Оптимальным вариантом является применение криптона высокой чистоты, соответствующего ГОСТ 10218-77 с изменениями № 1 и 2. Также следует

избегать применения повышенных давлений инертного газа непосредственно в ростовом процессе, если высокие величины P не диктуются технологической необходимостью. В пределах возможного интервала скоростей движения тигля необходимо выбирать максимальные значения.

Соблюдение этих мер позволяет выращивать кристаллы халькогенидов металлов, в которых примесь железа не обнаруживается в пределах чувствительности спектрофотометрического определения ($5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$ % масс.), то есть C_{Fe} не превышает значений, характерных для типового сырья и применяемых конструкционных углеродистых материалов.

Примеры спектров пропускания ИК излучения для кристаллов с низким содержанием примеси железа показаны на Рисунках 18 (CdTe), 25 (ZnSe), 55 (CdSe), 76 (ZnTe) и 97 ($Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$), где видно отсутствие полосы внутрицентрового поглощения, обусловленного электронным переходом в ионах Fe^{2+} .

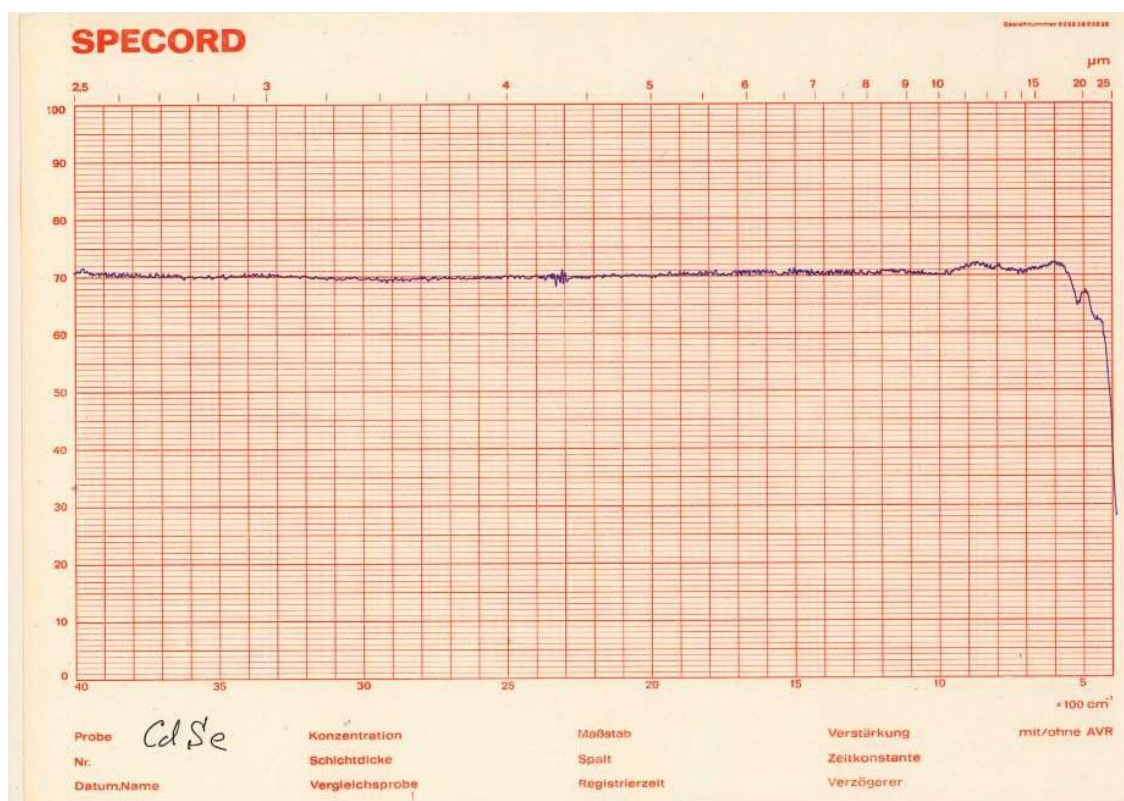


Рисунок 55. Спектр пропускания ИК излучения полированным образцом CdSe толщиной 0,01 м, снятый при комнатной температуре.

4.4. Выводы

В главе 4 исследованы проблемы взаимодействия халькогенидов металлов с углеграфитовыми материалами, рассмотрены вопросы поступления в кристаллы и распределения в них примеси железа, изучено влияние газовых примесей в рабочей атмосфере ростового оборудования на свойства II-VI соединений.

Установлено, что избежать постепенного разрушения графитовых деталей ростовых установок в технологических процессах не возможно из-за их взаимодействия с расплавами и парами халькогенидов металлов. Показано, что графит МГ-осч является предпочтительным материалом для изготовления тиглей и деталей тепловых узлов ростового оборудования. Обнаружено, что, в условиях технологических процессов, конечным продуктом реакций сульфидов цинка и кадмия с углеродом являются графитовые нановолокна. Разработан способ получения ГНВ взаимодействием углерода с парами $A^II S$ и предложено практическое применение таких волокон.

По результатам моделирования вариантов подпитки расплавов примесью железа и сравнения их с экспериментальными данными сделан вывод, что наиболее вероятным механизмом является диффузионное загрязнение от дистанционно расположенного источника, массоперенос от которого лимитируется малой величиной коэффициента массоотдачи. Собственно перенос происходит за счет газотранспортных реакций железа с монооксидом углерода, образующимся непосредственно в ходе процесса из некоторых газовых примесей в рабочей атмосфере, а именно кислорода и его соединений, при взаимодействии их с избытком раскаленного графита. Предложен комплекс технологических мер по снижению содержания примеси железа в номинально нелегированных кристаллах халькогенидов металлов, выращиваемых из расплава. Получены материалы с концентрацией Fe, практически не превышающей его содержание в сырье и графите тиглей.

Глава 5. Выращивание кристаллов различных соединений, содержащих летучие компоненты. Основные свойства получаемых материалов. Возможности практического применения кристаллов и изделий из них

5.1. Методы получения кристаллов и наноматериалов некоторых соединений, содержащих летучие компоненты. Анализ данных о свойствах и практическом использовании таких материалов

Методы выращивания кристаллов и получения наноматериалов соединений, содержащих летучие компоненты, отличаются многообразием и хорошо развиты. Это относится и к способам получения халькогенидов металлов, которым, в основном, посвящена данная работа. Интерес к кристаллам этих материалов вызван уникальностью их свойств [262], обуславливающих широкий набор практических применений в полупроводниковой оптике, акустоэлектронике, оптоэлектронике и целом ряде других областей техники [264].

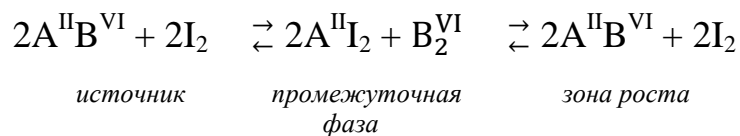
Гидротермальный метод выращивания халькогенидов металлов, вероятно, был одним из первых способов, примененных для этой цели. Некрупные блочные кристаллы ZnS, ZnSe, HgS получали из водных растворов, в автоклавах с вкладышами из серебра в случае щелочной среды и золота или платины – в случае кислой. Давление в автоклаве задавалось степенью его заполнения раствором и температурой. Скорость роста определялась температурой, перепадом температуры между зонами роста и растворения, видом и концентрацией солей в растворе, ориентацией затравки [304-305]. Лучше всего метод был развит для ZnSe, кристаллы которого получали из растворов NaOH, NaOH+LiOH, HCl, HBr. Наиболее удачным вариантом считался рост из раствора NaOH+LiOH при температурах 623-663 К, степени заполнения автоклава 78 % и перепаде температур в 5 -10 градусов. Скорость роста зависит от кристаллографической ориентации затравок и убывает в ряду $\langle 100 \rangle - \langle 211 \rangle - \langle 110 \rangle - \langle 111 \rangle$ [304]. Основной недостаток гид-

ротермальных процессов, помимо блочности кристаллов, это высокие содержания примесей компонентов растворителей. В настоящее время этот метод практически не используется.

К ранним методам можно отнести и группу способов получения кристаллов халькогенидов металлов из раствора в расплаве, имеющих различные методические особенности и аппаратное оформление. В качестве растворителей широко использовались жидкие Ga, In, Sb, Bi, их галоиды, KCl, CdI₂, CdCl₂, ZnCl₂, Te, In-Zn [306-307]. Очевидное достоинство метода – возможность получения кристаллов при температурах ниже точек плавления. Существенный недостаток – высокий уровень загрязнений примесями растворителей. В исходном варианте раствор-расплавные методы сейчас практически не используются. Однако достаточно широкое распространение получили близкие по существу способы движущегося нагревателя и движущейся зоны растворителя (ДЗР), в которых в качестве растворителя применяется один из компонентов выращиваемого соединения. Первые попытки применения этой методики к получению II-VI соединений, например, выращиванию CdTe с зоной кадмия [308], были, по современным меркам, не очень удачными. В настоящее же время способ достаточно распространен при росте кристаллов Cd_{1-x}Zn_xTe (CZT) [309-311] диаметром до 0,05-0,1 м, хотя и уступает по широте применения выращиванию из расплава, о методах которого будет рассказано ниже в этом разделе. Способ ДЗР также незаменим при получении ряда кристаллов, в первую очередь, CdTe [312] и CZT [314], в условиях микрогравитации, так как позволяет снизить температуру процесса до уровня, приемлемого в ростовом оборудовании космических аппаратов.

Небольшая группа транспортных методов, в которой требуемое соединение из источника переносится в ростовую часть герметичной ампулы или проточного реактора за счет химической реакции, также редко употребляется в наши дни из-за низких скоростей роста, малых размеров получаемых кристаллов и их загрязнения реагентами. Суть этих способов состоит во взаимодействии транспортирующего агента и вещества исходного материала, приводящего к образованию летучего промежуточного соединения, разлагающегося с образованием кристалла

вещества в зоне роста. Ранее метод применялся для выращивания монокристаллов II-VI соединений в лабораторной практике; транспортирующим агентом обычно служил I_2 [314]:



В других вариантах метода транспорт осуществлялся водородом [315], парами HCl , HBr и их смесями с H_2 [162], NH_4Cl [316].

Большая группа способов, иногда называемая «физическим паровым транспортом» (ФПТ) в противоположность описанному выше химическому, по существу, состоит в пересублимации вещества из источника в зону роста. Процесс обычно проводится в замкнутом объеме, но может быть реализован в квазизамкнутой или проточной системе; в вакууме или инертной среде; со спонтанным зарождением или ростом на затравку [162, 317]. Популярность метода связана с возможностью выращивания высокочистых и совершенных монокристаллов. Для II-VI соединений, устойчивых при обычных условиях в кубической структуре (ZnS , $ZnSe$, $ZnTe$, $CdTe$), последнее обстоятельство дополнительно обусловлено проведением процессов при температурах ниже точек твердофазных переходов вюрцит \rightarrow сфалерит ($R\bar{6}_3mc \rightarrow F\bar{4}3m$). Наиболее известные технические реализации метода – это пересублимация шихты на подложку в вакуумированной ампуле, помещенной в градиент температуры [318], и «свободный рост», то есть вариант способа, в котором кристалл растет без контакта со стенками ампулы [319]. Несмотря на низкие скорости роста, часто не превышающие $1 \cdot 10^{-3}$ м/сутки, методы ФПТ продолжают развиваться и достаточно широко использоваться [320-321]. Это связано с рядом их достоинств, к которым следует отнести простоту и низкую стоимость оборудования, возможность легирования кристаллов рядом примесей, и, соответственно, управления их электрофизическими характеристиками, а также структурное совершенство монокристаллов. Если в ранних работах, посвященных сублимационным способам, удавалось выращивать только небольшие образцы, то

в настоящее время, например, диаметры кристаллов CdSe могут быть до 0,15 м при толщине до 0,06 м [322-323]. Следует отметить, что селенид кадмия является основным современным объектом для ФПТ, так как он используется в оптических преобразователях частоты, требующих качественных монокристаллов большого размера (с длиной в направлении $\langle 0001 \rangle$ до 0,06 м) [322-323]. Поэтому среди халькогенидов металлов именно для CdSe достигнуты лучшие результаты при росте сублимационными способами.

Еще одну группу технологий выращивания кристаллов из газовой фазы принято называть химическим осаждением паров (ХОП). Метод может быть реализован в двух основных вариантах – собственно ХОП [324], когда кристалл получают путем проведения реакции паров металла с $\text{H}_2\text{B}^{\text{VI}}$, и ХОП с применением металлоорганических компонентов (МОХОП) [325], например диметил- или диэтилцинк для выращивания ZnB^{VI} . Химическое осаждение паров применялось для получения всех бинарных II-VI соединений, однако, объемные материалы в виде поликристаллов с размером зерна $\approx 1 \cdot 10^{-4}$ м успешно выращивают только из ZnSe и ZnS. Селенид цинка может быть изготовлен в виде пластин с размерами до $1,05 \times 0,95 \times 0,04$ м [326], хотя чаще выращивается в виде осадков меньшей площади, $\approx 0,12 \times 0,12$ м, что позволяет добиваться более высокого оптического качества кристаллов. Зона осаждения в реакторах для ХОП, как правило, в форме трубы прямоугольного сечения со стенками из подложек, чаще всего, стеклоуглеродных. Поэтому за один процесс возможно получение четырех пластин. Селенид цинка, выращенный методом ХОП, обычно имеет отличные оптические характеристики в ИК части области прозрачности, но в видимом диапазоне заметно рассеивает излучение, как видно из спектра светопропускания на Рисунке 56. Максимальные потери на рассеяние приходятся на узкую область длин волн ($4,8 \cdot 10^{-7} - 5,5 \cdot 10^{-7}$ м) вблизи фундаментального края. Для улучшения оптических свойств материал иногда подвергают термообработке при ≈ 1300 К и давлении ≥ 200 МПа [327]. В случае ZnS, выращиваемые поликристаллы слабо прозрачны в видимом и ближнем ИК диапазонах, поэтому термообработка [327] является необходимым условием получения материала так называемого «мультиспектрального» качества, то

есть имеющего хорошие оптические характеристики практически во всей области прозрачности. Сульфид и селенид кадмия, как показано в нашей работе [97], могут быть тоже получены методом ХОП, но только в виде пленок, в том числе, в качестве «сэндвич»-структур, то есть набора чередующихся слоев CdS и CdSe. Пленки могут быть не только поликристаллические, но и монокристаллические, однако распространения эта методика не получила, так как существуют тонкопленочные технологии, обеспечивающие лучший контроль толщины слоев, например, молекулярно-лучевая эпитаксия [328]. Сведения о выращивании качественных объемных кристаллов CdS и CdSe способом ХОП в научной литературе отсутствуют. Для ZnTe и CdTe имеются только отдельные данные об осаждении пленок методом МОХОП [329-330]. Очевидные недостатки этой группы методов заключаются в возможности успешного применения ее лишь к ограниченному набору соединений (ZnSe, ZnS), которые, в качестве объемных материалов, могут быть получены только поликристаллическими. Тем не менее, ХОП получило большое распространение и является основным способом выращивания селенида цинка для проходной, выводящей и фокусирующей ИК оптики, в том числе, и для мощных технологических лазеров. В последнее время также появилась информация [272] о применении поликристаллического ZnSe, диффузионно легированного железом, в оптических усилителях (пассивных модуляторах) импульса лазеров ближнего ИК диапазона.

Выращивание из расплава представляет собой широко распространенную группу методов, применяемую для получения кристаллов большинства халькогенидов металлов. В части тугоплавких соединений с высокими давлениями собственных паров над жидкой фазой развитие методик началось с работ [18, 200, 150], в которых было предложено применение метода Бриджмена в различных модификациях. Процессы проводились под давлением инертных газов, иногда достигавших 200 МПа [18], но чаще находившихся на уровне 1-10 МПа. Параллельно осуществлялись попытки получения кристаллов методом Чохральского из-под флюса B_2O_3 . Так выращивали ZnSe [331], ZnS [332] и CdTe [333], но затем от этого способа практически отказались из-за сильного загрязнения кристаллов бо-

ром [333] и метод Бриджмена длительное время оставался основной технологией. При этом разнообразие методик для выращивания относительно легкоплавких халькогенидов, в том числе и CdTe из ряда II-VI соединений было больше. В частности, достаточно широко применялась зонная плавка загрузок, находившихся в герметизированных ампулах [334]. Направленная кристаллизация расплавов II-VI соединений модифицированным способом Бриджмена под давлением инертного газа была в значительной степени развита в [149, 166, 234, 256, 287-289]. Авторами этих работ, непосредственно занимавшимися ростовыми процессами (А.В. Фадеевым и М.П. Кулаковым), в значительной степени заложены как научные и технологические основы метода, так и современные принципы конструирования оборудования. Ими же впервые была применена, для выращивания кристаллов ZnSe, вертикальная зонная плавка под давлением аргона [149]. В 1990-х годах метод Бриджмена под давлением инертного газа стал широко применяться для получения крупногабаритных кристаллов CdTe и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ массой до 8-12 кг [241], обычно представлявших собой крупноблочные слитки (Рисунок 57b, 57c). Несколько позже появилась конкурирующая технология вертикального температурного градиента [335], в которой кристаллизация проводится медленным охлаждением расплава, иногда – в электрическом поле. Масса крупноблочных кристаллов в этом случае может достигать 20-25 кг. В научных публикациях отсутствует информация о применении способа вертикального температурного градиента для сульфидов и селенидов металлов, во всяком случае, нет данных о выращивании крупных кристаллов. В целом, говоря о расплавных методах выращивания, можно отметить, что способ Бриджмена остается одним из самых распространенных и применяется не только для получения II-VI соединений, но и многих других халькогенидов металлов. Так, этим способом чаще всего выращивают бинарные и тройные сульфиды и селениды галлия (II) [291].

Рассматривая методики изготовления объемных материалов из халькогенидов металлов нельзя обойти вопрос о керамиках. Сложность процессов получения, и, как следствие, высокая стоимость кристаллов, стимулировали интерес к более простым и менее затратным методам. С момента возникновения потребно-

стей в II-VI соединениях в различных областях техники, разрабатывались и способы получения керамик на основе этих веществ. Первые патенты на бескислородную керамику ZnSe относятся еще к середине 60-х годов [339-340]. В 1969 году в США был получен патент на способ горячего прессования ZnS, ZnSe и CdTe для применения в ИК технике [336] материалов, получивших названия, соответственно, IRTRAN-2, IRTRAN-4 и IRTRAN-6. В технологиях вакуумного прессования применялись значительные давления (до $4 \cdot 10^7$ кг/м² для ZnSe) и высокие температуры (1500 К для ZnSe) [337]. Однако свойства керамик существенно уступали характеристикам кристаллов. Например, прессованный селенид цинка [339-340] имел пропускание на длине волны CO₂-лазера $10,6 \cdot 10^{-6}$ м всего 50 %/см, а коэффициент поглощения IRTRAN-4 (ZnSe) составлял $1,3 \cdot 10^{-3}$ м [341]. В разделе 5.3 можно сравнить эти величины с соответствующими характеристиками кристаллов ZnSe, выращенных из расплава.

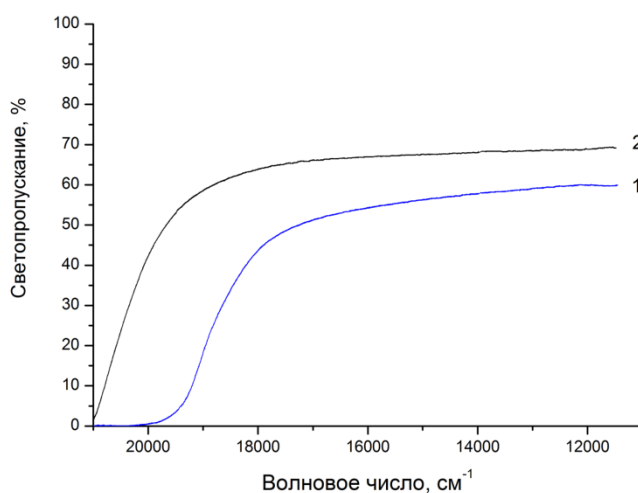


Рисунок 56. Спектры светопропускания полированных образцов ZnSe толщиной 0,01 м в видимом диапазоне. 1 — кристалл, выращенный методом ХОП (предоставлен компанией «Эпитекс», РФ) с содержанием основного вещества $\geq 99,9998$ % по данным масс-спектрального анализа; 2 — кристалл, выращенный нами зонной плавкой из сырья с содержанием ZnSe 99,999 %. $T \approx 300$ К.

В последние 10-15 лет заметно вырос интерес к изготовлению халькогенидов металлов в виде нанокристаллов. Нанообъекты из различных материалов получали начиная с 60-х гг. прошлого столетия. Но эти исследования ограничивались преимущественно приготовлением ультрадисперсных порошков металлов для различных применений [207] и абразивов, например, алмазных субмикropорошков [208]. Интерес к полупроводниковым наноматериалам, в том числе, из II-VI соединений, возник в начале 90-х годов, и через несколько лет получение нанокристаллов CdS и CdSe было широко распространено [209]. Затем последовало и изучение нанообъектов на основе халькогенидов цинка [342]. Стали развиваться способы получения нанокристаллов из газовой фазы [342, 344], тогда как первые результаты были, в основном, получены химическим осаждением наночастиц из растворов [343]. Особый интерес вызывали структуры, аналогичные уже полученным из углерода, в первую очередь, нанотрубки, для приготовления которых считались перспективными как II-VI соединения [345] так и халькогениды галлия, молибдена и вольфрама [346-347]. Изучение свойств графена [348] привлекло исследователей и к низкоразмерным структурам на основе халькогенидов металлов, так как обоснованно предполагалось, что сильно анизотропные кристаллы GaB^{VI} , InB^{VI} , MoB_2^{VI} , WB_2^{VI} , $\text{Bi}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$ можно легко эксфолиировать вплоть до получения слоев толщиной в одну элементарную ячейку [349]. Такого рода результаты были получены, в частности, на кристаллах, выращенных из расплава, например, GaSe и GaTe в наших работах [69, 107-108].

Как уже отмечалось в разделе 4.1 главы 4, физические свойства халькогенидов металлов, как широкозонных ($\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$), так и узкозонных, например, $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$, хорошо изучены и представлены в многочисленных обзорах [162, 169, 211, 236, 262, 264, 266, 286, 350, 353] и ряде справочников [176, 351-352]. Разнообразие свойств определяет многочисленные возможности практического использования кристаллов [169, 176, 264, 350, 352], которые целесообразно рассматривать в виде определенных групп и направлений применения. Поскольку основные материалы, исследуемыми в данной работе, это широкозонные полупроводники $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, и, отчасти $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$, ограничимся преимущественно этими соединениями.

Исторически использование $A^{II}B^{VI}$ начиналось в ИК оптике. Сначала керамики [336-337, 339], а затем и кристаллы ZnSe и ZnS [169] вошли в число основных материалов для проходной, выводящей и фокусирующей оптики CO_2 -лазеров, успешно конкурируя с щелочно-галогенидными кристаллами, более дешевыми и демонстрирующими лучшие оптические характеристики, но имевшими существенный недостаток – гигроскопичность [169, 338]. В Приложении А приведен расчет экономического эффекта 1986 года от замены оптических элементов из KCl на оптику из выращенных нами из расплава кристаллов ZnSe. Согласно этому документу, экономически эффективнее применение более дорогого, но негигроскопичного селенида цинка, срок службы которого оказывается в 24 раза больше, чем у аналогичного изделия из KCl. Прозрачность ZnSe и ZnS в видимом диапазоне спектра, облегчавшая настройку лазеров и других приборов ИК техники, позволила халькогенидам цинка частично потеснить в этом применении элементарные полупроводники (Si, Ge) и III-V соединения. Это же обстоятельство обусловило преимущество ZnSe и ZnS в сравнении с CdSe и CdTe, непрозрачными для видимого света, в ИК оптике, хотя теллурид кадмия некоторое время применялся для этих целей. Формально, для проходной, выводящей и фокусирующей ИК оптики хорошо подходят все оптически изотропные II-VI материалы (ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe), выращенные методами, позволяющими обеспечивать высокое пропускание и низкое поглощение излучения. К таким способам можно отнести выращивание из расплава, а также ФПТ и ХОП технологии. На практике в настоящее время применяется, в основном, поликристаллический селенид цинка, полученный химическим осаждением из паровой фазы [354], как материал, имеющий лучшее соотношение цены и качества. В случаях относительно невысоких требований к оптическим характеристикам используется керамика ZnS. При необходимости работы в дальнем ИК диапазоне – выращенный из расплава CdTe, решеточный край поглощения которого заметно сдвинут батохромно относительно ZnSe, что можно видеть из сравнения спектров пропускания на Рисунках 18 (кривая 3) и 25. Монокристаллы же, выращиваемые ФПТ, в ИК оптике применяются мало, так как оптическая изотропность материалов позволяет обходиться без

строгих требований к структурному совершенству, а стоимость соответствующих поликристаллов очевидно ниже.

При изготовлении подложек для выращивания кристаллов и пленок, что является еще одним направлением практического применения II-VI соединений, технология ФПТ, наоборот, имеет преимущество, как в силу высокого качества монокристаллов, так и из-за возможности регулирования в широких пределах их электрофизических свойств в процессе роста, что уже отмечалось выше. При необходимости изготовления монокристаллических подложек с высокой электропроводностью методы ФПТ можно рассматривать как основные. В случае потребности в материалах с электрическими свойствами, близкими к собственным, в первую очередь, с высоким удельным сопротивлением, во многих случаях можно использовать монокристаллы, выращенные из расплава: CdS (Рисунки 34 и 80), CdSe (Рисунок 86), твердые растворы на их основе (Рисунок 91b). Эти соединения могут быть получены расплавленными способами в виде монокристаллов, так как устойчивы при комнатной температуре в гексагональной структуре вюрцита ($P6_3mc$).

Для халькогенидов цинка и теллурида кадмия характерны твердофазные переходы вюрцит \rightarrow сфалерит ($P6_3mc \rightarrow \bar{F}43m$). Температура перехода достаточно точно установлена для ZnSe (1698 ± 10 К [166]) и ZnS (1293 К [261-262]). ZnTe и CdTe, вероятно, претерпевают это превращение вблизи точек плавления [244-245]. В процессе перехода ось 6-го порядка высокотемпературной гексагональной фазы трансформируется в одну из осей $\langle 111 \rangle$ в кубической структуре. Вокруг этой оси образуются полисинтетические двойники вращения, представляющие собой прослойки кубической фазы, каждая из которых повернута на 60 градусов относительно предыдущей [166, 261-262]. Экспериментально наблюдается корреляция плотности двойников с величиной разности температур плавления и структурного перехода $\Delta T_{\text{сп}}$. В сульфиде цинка ($\Delta T_{\text{сп}} = 745$ град.) плотность двойников может превышать $1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$; в ZnSe ($\Delta T_{\text{сп}} = 100$ град.) она $\leq 10^2 \text{ см}^{-1}$; в CdTe, ZnTe и твердых растворах на их основе (CZT), для которых $\Delta T_{\text{сп}}$ мала, средняя плотность двойников обычно $< 10^2 \text{ см}^{-1}$, при этом можно наблюдать бездвойнико-

вые прослойки толщиной до 1-10 мм. На Рисунке 57 показаны двойники в кристаллах ZnSe и CZT, выращенных из расплава. Следует отметить, что в прослойках большой толщины, визуально воспринимающихся как бездвойниковые, может быть собственная система тонких двойников, обнаруживаемая микроскопическим исследованием.

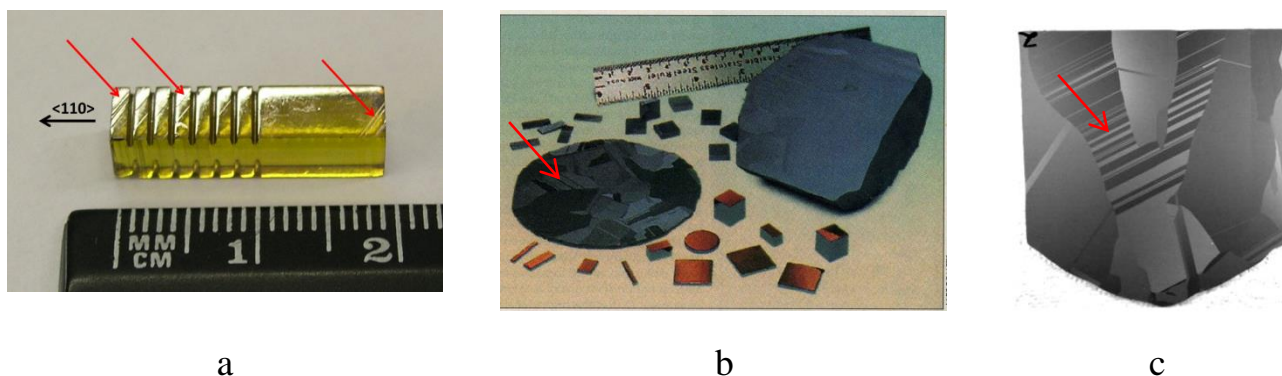


Рисунок 57. (а) – выявленные химическим травлением двойники в полисинтетически сдвойникованном образце из ZnSe, выращенного нами зонной плавкой (некоторые прослойки показаны красными стрелками); (b) – крупноблочный поликристалл CZT, выращенный компанией “Digirad”, США, методом Бриджмена под давлением инертного газа (фотография из [241]). Красной стрелкой показаны двойники в большом блоке; (с) – крупноблочный поликристаллы CZT Ø 140 мм, выращенный компанией “eV Products”, США, методом температурного градиента в электрическом поле, под давлением Ar (фотография из [355]). Красной стрелкой показаны двойники в большом блоке.

Полисинтетическое двойникование препятствует изготовлению подложек из кристаллов халькогенидов цинка и теллурида кадмия, а также твердых растворов на их основе. Исключение составляет ориентация $\{110\}$ – в силу кристаллографических особенностей структурного типа сфалерита три плоскости из этой системы не перпендикулярны плоскостям типа $\{111\}$. Поэтому подложки в такой ориентации из этих кристаллов изготавливаются (Рисунок 74).

Еще одно направление практического применения кристаллов II-VI соединений, устойчивых при обычных условиях в кубической модификации, это электрооптические модуляторы лазерного излучения. ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe и твердые растворы этих веществ демонстрируют линейный электрооптический эффект [352], в тензоре коэффициентов которого три компоненты не равны нулю: $r_{41}=r_{52}=r_{63}$ [357, с. 50]. Значения коэффициентов невелики, $n \cdot 10^{-12}$ м/В, где n на длине волны $1,06 \cdot 10^{-5}$ м равно 2,1 для ZnS [352]; 2,0-2.2 для ZnSe [352]; 4,0 для ZnTe и 6,8 для CdTe [356]. Однако прозрачность кристаллов в ИК диапазоне сделала их привлекательными для изготовления электрооптических модуляторов. В основном применялись ZnSe (Рисунок 69 и Приложение Б), ZnTe [357] и CdTe [357]. Эти материалы имели преимущество и перед гексагональными халькогенидами галлия (II), несмотря на более высокие значения коэффициентов линейного электрооптического эффекта у последних ($14,4 \cdot 10^{-12}$ м/В для GaSe [357]), так как GaB^{VI} имеют слоистую структуру и плохо обрабатываются. В настоящее время, в среднем и дальнем ИК диапазоне, широко применяется только CdTe (Рисунок 79b), обладающий одновременно максимальным значением r_{41} (среди A^{II}B^{VI}) и прозрачностью в ИК области практически до длины волны $3 \cdot 10^{-5}$ м (Рисунок 18, кривая 3). Селенид цинка имеет ограниченное использование в электрооптических модуляторах излучения импульсных лазеров ближней ИК области (см., например, Приложение Б). Полисинтетическое двойникование не является значительным препятствием для применения кристаллов ZnB^{VI} и CdTe, выращенных из расплава, так как, в силу их симметрии, эффект Поккельса проявляется в направлениях $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ [357]. На Рисунке 58 показаны типовые ориентации электрооптических модуляторов из кристаллов со структурой сфалерита. Существенными же являются требования к низкому поглощению и высокому пропусканию излучения с рабочими длинами волн, так как низкие коэффициенты эффекта Поккельса требуют применения модуляторов большой, 0,03 – 0,05 м, длины. Не менее важным является отсутствие протяженных электрически активных дефектов, например, границ, декорированных примесями, поскольку та же причина предопределяет и приложение больших, 3500 – 5500 В, электрических полей, что мо-

жет приводить к пробоям на подобных дефектах. Комбинация этих условий автоматически задает необходимость высокого удельного сопротивления кристаллов, а, следовательно, низкого содержания как посторонних примесей, так и собственных избыточных компонентов одновременно. Таким образом, технические требования к ячейкам Поккельса обуславливают выбор методов ФПТ и расплавных технологий, особенно зонной плавки под давлением инертного газа, для выращивания кристаллов с нужными характеристиками.

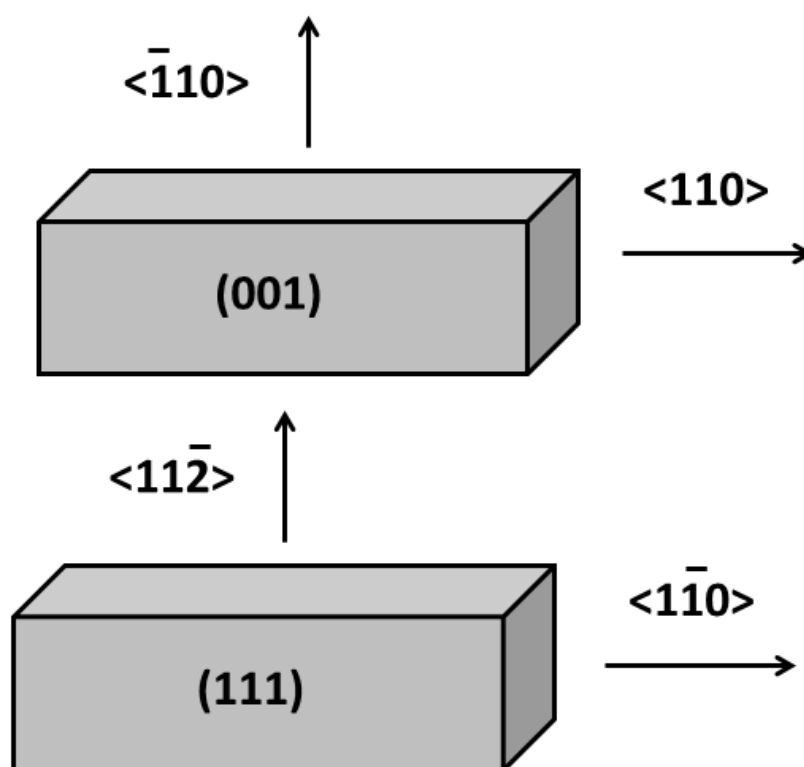


Рисунок 58. Возможные ориентации электрооптических модуляторов из кристаллов $A^{II}B^{VI}$ со структурой сфалерита

Традиционное направление применения II-VI соединений, устойчивых при обычных условиях в гексагональной структуре вюрцита (CdS и CdSe), – поляризационная и светоделительная оптика [359]. Для изготовления соответствующих оптических элементов пригодны только монокристаллы этих соединений, имеющие низкое поглощение и высокое пропускание ИК излучения, что определяет

преимущественное применение расплавных и ФПТ технологий выращивания. Зависимости обыкновенных (n_o) и необыкновенных (n_e) показателей преломления CdS и CdSe подчиняются уравнению Селлмейера (55), коэффициенты которого [358], определяемые из экспериментальных данных, представлены в Таблице 15.

$$n^2 = A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C} + \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - E} \quad (55)$$

где n – показатель преломления, λ – длина волны.

Таблица 15.

Коэффициенты уравнения Селлмейера (55) по данным [358]

Коэффициент (при $T=300$ К)	CdS		CdSe	
	n_o	n_e	n_o	n_e
A	3,7255	3,6522	4,1318	4,0832
B	1,4491	1,5975	1,8584	2,0041
C, мкм ²	0,16339	0,14526	0,21999	0,20646
D	1,2612	1,4869	2,7673	3,9928
E, мкм ²	733,21	794,56	2962,98	3866,93

Выражение (55) удовлетворительно описывает зависимости $n=f(\lambda)$. Например, из данных [358] расчетное двулучепреломление Δn сульфида кадмия на длине волны $1,06 \cdot 10^{-5}$ м составляет 0,0132, что точно совпадает с нашим экспериментальным определением на 50 образцах CdS, выращенных из расплава и газовой фазы [127]. Из имеющихся данных видно, что величины Δn для халькогенидов кадмия невелики, но этот недостаток компенсируется прозрачностью кристаллов в ИК диапазоне: CdS – до длины волны ≈ 12 мкм (Рисунок 88) и CdSe – до ≈ 20 мкм (Рисунок 55). Требования к низкому поглощению и высокому пропусканию ИК излучения становятся тем более существенными, чем больше толщина оптического элемента, то есть они важнее для светоделительных призм, чем для тонких четверть- и

полуволновых фазовых пластинок. И CdS, и CdSe имеют свои недостатки и преимущества в этом применении. В разделе 5.3.4 будет показано, что монокристаллы CdSe со свойствами, близкими к собственным, имеют коэффициент поглощения ИК излучения почти на порядок ниже, чем аналогичный сульфид кадмия. И, как уже отмечалось, край решеточного поглощения селенида кадмия смещен, в сравнении с CdS, в область более длинных волн. Но сульфид кадмия обладает большей шириной запрещенной зоны, 2,55 эВ против 1,73 эВ для CdSe (в направлении оптической оси при $T=300$ К [176]), и, соответственно, прозрачен в видимом диапазоне спектра (Рисунок 89), что существенно упрощает контроль качества оптики и настройку приборов.

Нелинейная оптика – одно из самых обширных направлений применения II-VI и III-VI соединений, быстро развивающееся в настоящее время [357]. Халькогениды металлов, имеющие кубическую структуру сфалерита, здесь используются в качестве сред с нелинейностью второго порядка, в которых возможна оптическая ректификация, то есть генерация низкочастотного импульса за счет биений фурье-компонент высокочастотного, обычно относящегося к ближней ИК области, лазерного импульса (≈ 100 фс) накачки [362]. Это обеспечивает генерацию длинноволнового излучения в диапазоне частот $\approx 1\text{--}40$ ТГц [360]. Для таких целей использовали ориентированные по $\{110\}$ монокристаллы ZnTe, CdTe, CZT [357, глава 2], успешно конкурирующие с остальными материалами, применяемыми аналогичным образом, например, GaP, LiNbO₃, LiTaO₃ [360], GaAs, InAs, InSb [361]. Основным II-VI соединением, получившим наиболее широкое применение в ТГц технике, является теллурид цинка, $\{110\}$ и $\{111\}$ –ориентированные пластинки из которого используются в качестве эмиттеров (типовая схема генерации показана на Рисунке 59), а также в качестве электрооптических детекторов ТГц излучения [360]. При этом электрооптически нейтральные элементы из ZnTe в $\{100\}$ ориентации применяются в качестве линий задержки отраженного сигнала. Возможно конструирование однокристалльных ТГц устройств, в которых одна и та же пластинка ZnTe служит и источником и детектором терагерцового сигнала [363]. Чаше применяются схемы, в которых эмиттер и регистрирующий элемент

из ZnTe разделены [360], так как малая величина коэффициента эффекта Покельса требует большей толщины детектора для фиксации изменения показателя преломления ZnTe под действием электрического поля ТГц излучения. Тем не менее, возможно построение прибора ТГц техники, например, спектрометра [364], в котором все основные твердотельные элементы выполнены из теллурида цинка. Для выращивания кристаллов ZnTe, пригодных для применения в ТГц диапазоне, могут быть рекомендованы как методики ФПТ, так и способы получения из расплава – полисинтетическое двойникование, как и в случае электрооптических применений, не является значительным препятствием для изготовления эмиттеров и детекторов. На работе нейтральных пластинок, ориентированных по {100}, наличие двойников, безусловно, сказывается. Однако, учитывая отмечавшуюся выше относительно невысокую их плотность в ZnTe, можно выбирать материал, пригодный и для таких элементов.

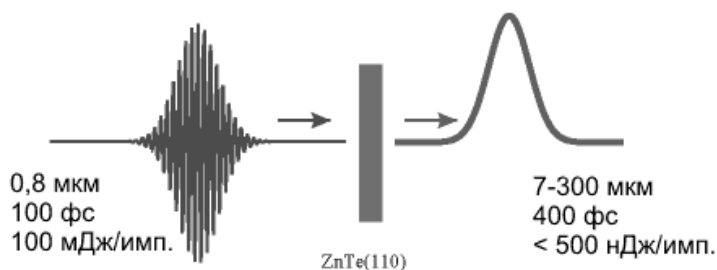


Рисунок 59. Типовая схема генерации ТГц излучения с применением эмиттера из ZnTe (<http://www.chem.yale.edu/>).

Другой вариант конверсии коротковолнового ($1 \cdot 10^{-6}$ – $3 \cdot 10^{-6}$ м) излучения в длинноволновое (обычно 30–15 ТГц) – применение многофотонных процессов, обычно, генерации разностной частоты или сложения частот. Из числа халькогенидов металлов для этой цели подходят соединения кадмия и галлия (II) [357]. На практике используются, в основном, CdSe [322–323, 365] и GaSe [365]. Возможности применения других GaB^{VI} и твердых растворов на их основе изучаются [291]. Селениды кадмия и галлия (II) считаются наиболее подходящими материалами

для оптических преобразователей частоты (ОПЧ) – на Рисунке 60 показано сравнение квантовой эффективности оптических параметрических генераторов из CdSe, GaSe и ZnGeP₂ при накачке лазером с длиной волны 2,8 мкм [365].

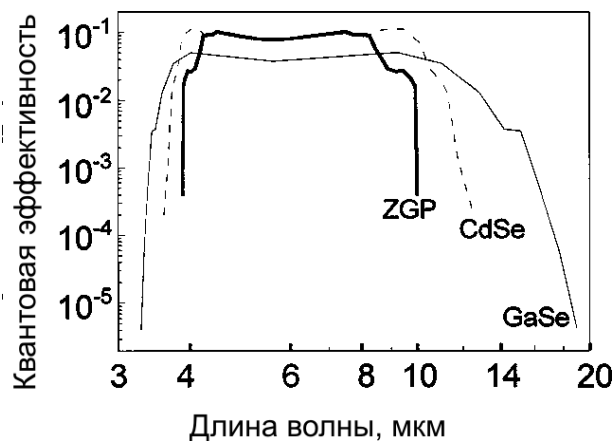


Рисунок 60. Сравнение квантовой эффективности оптических параметрических генераторов из CdSe, GaSe и ZnGeP₂ (ZGP) при накачке лазером с длиной волны 2,8 мкм (по данным [365]).

Несмотря на очевидное преимущество GaSe, селенид кадмия применяется гораздо чаще, так как легко обрабатывается механически и в ОПЧ может быть задан любой требуемый наклон оптической оси, угол которого обычно значителен. Например, для $o \rightarrow e \rightarrow o$ преобразования излучения источников с длинами волн 1,92–2,03 мкм и 2,27–2,38 мкм в луч 10–17 мкм, в ОПЧ из CdSe потребуется наклонить $\langle 0001 \rangle$ приблизительно на 70° относительно направления падения коротковолновых пучков. Селенид галлия (II) имеет слоистую структуру, в которой, вдоль $\langle 0001 \rangle$, связи Ван-дер-Ваальсовы. Механическая обработка такого материала практически невозможна и применение его в ОПЧ требует поворота оптического элемента целиком, что, помимо очевидного неудобства, зачастую требует увеличения апертуры, и, следовательно, использования монокристалла большего размера. Для выращивания CdSe требуемого качества подходят как способы ФПТ [322–323], так и методы получения из расплава под давлением инертного газа (см. раздел 5.3.4). GaSe, как и остальные GaB^{VI} , выращивают методом Бриджмена

[291]. Ниже, в разделе 5.6, будет показана применимость зонной плавки под давлением для получения высококачественных монокристаллов GaB^{VI} и твердых растворов на их основе.

Имеются также данные о применении II-VI соединений в нелинейной оптике в качестве оптических детекторов [285]. Для этого используют фоторефрактивный эффект в легированных кристаллах CdTe:V , CZT:V , ZnTe:V [285, 366], ZnTe:Mn:Vn [367], выращенных, в основном, из расплава или из газовой фазы. Перспективным считается и применение ZnTe:Mn:Vn в оптических ограничителях диапазона длин волн 0,63-1,6 мкм, например, в голографии [368].

Другое применение легированных кристаллов II-VI соединений – пассивные модуляторы добротности резонаторов в лазерах ближнего ИК диапазона [270-272]. В разделе 3.2 главы 3 отмечалось, что широкие полосы внутрицентрового поглощения с максимумом вблизи длины волны 3 мкм в спектрах пропускания ИК излучения кристаллами ZnSe (Рисунок 24) вызваны наличием примеси железа. Инфракрасное поглощение ZnSe:Fe исследовано авторами [256], которые показали, что его причиной является переход $^5\text{E} \rightarrow ^5\text{T}_2$ в ионах Fe^{2+} , а ширина полосы обусловлена взаимодействием электронной и фононной подсистем кристалла. В [256] также установлено, что поглощение в этой полосе пропорционально концентрации железа, что позволяет количественно определять его содержание в кристаллах из данных ИК спектроскопии расчетом по уравнению (45). Авторами [271], с использованием насыщаемого поглощения в ZnSe:Fe , была впервые осуществлена пассивная модуляция добротности Er:YAG лазера с длиной волны $\lambda = 2,9364$ мкм, то есть практически совпадающей с величиной λ соответствующей максимуму поглощения в ZnSe:Fe [256]. Результатом модуляции, при энергии накачки ≈ 20 Дж, стало получение гигантских импульсов длительностью 50 нс и с энергией 6 мДж. В дальнейшем выходная энергия лазера была повышена до 30 мДж. На аналогичном принципе осуществлена пассивная модуляция и для других лазеров ближнего ИК диапазона. Поглощение на электронных переходах в ионах Cr^{2+} и Co^{2+} в кристаллах ZnSe:Cr , ZnSe:Co и ZnS:Co используется для модуляции добротности лазеров на эрбиевом стекле [369] и Nd:YAG ($\lambda = 1,3$ мкм) [371].

Насыщаемые абсорберы из $\text{Cd}_{0,55}\text{Mn}_{0,45}\text{Te}:\text{Cr}$ применяются в резонаторах $\text{Ho,Tm,Cr}:\text{YAG}$ лазеров с $\lambda=2,09$ мкм [370]. Другие материалы, используемые в диапазоне длин волн 1-4 мкм, это $\text{ZnS}:\text{Cr}$, $\text{ZnS}:\text{Fe}$, $\text{CdSe}:\text{Fe}$, $\text{CdSe}:\text{Cr}$ [272], $\text{CdTe}:\text{Fe}$ и $\text{CZT}:\text{Fe}$ с содержанием $\text{Zn} \approx 10\%$ [276]. Кристаллы выращивают методом «свободного роста» (ФПТ) [271-272] и из расплава по Бриджмену или зонной плавкой [272]. Также применяется диффузионное легирование, в основном, поликристаллов ZnSe и ZnS , получаемых способами ХОП, с не всегда удовлетворительной однородностью распределения легирующего элемента [272]. Попытки получения $\text{CdSe}:\text{Co}$ и $\text{CdSe}:\text{Cr}$ из раствора в расплаве селена приводят к получению кристаллов, содержащих включения растворителя [274].

В научной литературе имеются сведения об использовании кристаллов II-VI соединений, легированных хромом, никелем и железом, в качестве активных лазерных сред. Генерационные и спектрально-кинетические характеристики лазера на кристалле $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ исследованы автором [372]. В обзорной части диссертации [372] рассмотрены также известные данные о подобных применениях кристаллов ZnS , ZnSe , CdSe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, легированных Cr , Fe , Ni . При накачке импульсными источниками с $\lambda \approx 1-2$ мкм все перечисленные материалы могут генерировать перестраиваемое импульсное или непрерывное излучение небольшой мощности (в отдельных работах сообщается об относительной большой, до 10 Вт на $\text{ZnSe}:\text{Cr}$ [373]). Селенид цинка, легированный железом или хромом, представляет наибольший интерес, так как выходное излучение этой активной среды сильнее смещено в длинноволновую сторону (до $\lambda \approx 3$ мкм) в сравнении с остальными перечисленными кристаллами. Это направление развития твердотельных лазеров уже некоторое время считается перспективным [373], но пока не нашло широкого практического применения. Для получения легированных материалов используются те же методы, что и в случае пассивных модуляторов добротности, то есть выращивание кристаллов ФПТ и из расплава, а также диффузионное введение примеси в нелегированные кристаллы [373].

Еще одно развивающееся направление применения халькогенидов металлов (в основном, II-VI соединений) – детектирование ионизирующих излучений. Для

этих целей $A^{II}B^{VI}$ могут быть использованы и как сцинтилляторы, и как полупроводниковые детекторы (ПДИИ), а GaB^{VI} – как ПДИИ.

Большинство сцинтилляционных материалов на основе II-VI соединений ($ZnS:Mn$, $ZnS:Cu$, $ZnS:Tb$, $ZnS:Sm$, $ZnS:Ag$) применяются в виде порошков, синтезированных различными методами [374]. Их свойства и особенности применения находятся за рамками данной работы. В виде объемного материала используется селенотеллурид цинка ($ZnSe_{1-x}Te_x$, $ZnSe:Te$), предназначенный для детектирования ультрафиолетового, рентгеновского и гамма излучений [375-376]. Основной метод получения – выращивание кристаллов из расплава под давлением инертного газа [375], но имеется также и керамика, изготавливаемая горячим прессованием [376]. В научной литературе отмечается очень большой разброс данных о световыхых $ZnSe:Te$ при различных видах возбуждения люминесценции. Например, при регистрации гамма излучения, приводятся значения от $2,6 \cdot 10^4$ до $8 \cdot 10^4$ фотон/МэВ [376] для различных условий эксперимента. Однако тщательное исследование [377] показывает, что реальный световыход при γ -возбуждении, скорее всего, ограничен величиной 28000 ± 1900 фотон/МэВ.

В полупроводниковых детекторах ионизирующих излучений, из II-VI соединений используются, в основном, кристаллы $CdTe$ и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (преимущественно с $x \approx 0,1$), получаемые из расплава методами Бриджмена [241, 246] и температурного градиента под давлением инертного газа [335], а также способами движущегося нагревателя или движущейся зоны растворителя [310]. Учитывая, что ПДИИ из теллурида кадмия работают при охлаждении, а из CZT – при обычных условиях, теллурид цинка-кадмия привлекает основное внимание исследователей и о его свойствах, а также о методиках выращивания, публикуется много работ, например [10-11, 240-243, 246, 309-310, 313]. За последние 20 лет в развитии технологий получения CZT для ПДИИ достигнут значительный прогресс и уже изготавливаются детекторы спектрометрического качества с энергетическим разрешением в 1,1-1,2 % при регистрации γ -излучения от источников как низких, так и высоких энергий: 57,9–67,8 кэВ (^{241}Am), 122 кэВ (^{57}Co), 662 кэВ (^{137}Cs) [310]. Такие показатели обеспечиваются соответствующими электрофизическими пара-

метрами материала, методиками подготовки поверхности кристаллов и нанесения контактов, а также программным обеспечением, построенным на алгоритмах очистки энергетических спектров. Основной характеристикой, косвенно свидетельствующей о хорошем детекторном качестве CZT, является произведение подвижности носителей заряда на время жизни $\mu \cdot \tau$. В теллуридах цинка и кадмия подвижности электронов существенно выше, чем дырок [176], поэтому для ПДИИ требуются кристаллы, имеющие *n*-тип проводимости. Энергетическому разрешению $\approx 1\%$ соответствует $\mu_e \cdot \tau \approx 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{В}$ [310]. Тем не менее, задача получения материалов для ПДИИ не решена полностью. Требование высоких электрофизических характеристик удается соблюдать только на достаточно совершенных, бездвойниковых монокристаллических образцах [310]. Однако ни один из применяемых методов выращивания не позволяет получать монокристаллы – результатом всегда являются крупноблочные слитки, что хорошо видно на Рисунках 57b и 57c. Фактически, развитие технологии идет по пути увеличения массы кристаллов до 8-25 кг [241, 355], что дает возможность разращивать некоторые блоки в поликристаллах до $20\text{-}30 \text{ см}^3$ [355]. Материал, предназначенный для ПДИИ, выбирается внутри полисинтетически сдвойникованных доменов из достаточно толстых двойниковых прослоек. Это ограничивает выход годного продукта и существенно увеличивает его стоимость. Другой проблемой является наличие крупных включений теллура, что характерно и для CdTe, и для CZT. Их плотность может достигать $1 \cdot 10^3 - 8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$ в кристаллах CZT, выращенных методом Бриджмена [243], а минимальное содержание отмечено в образце из кристалла, полученного способом движущегося нагревателя ($\approx 20 \text{ см}^{-3}$) [310]. Эти же сложности во многом характерны для CdTe [239], хотя методики его получения в целом лучше разработаны, особенно с применением способов движущегося нагревателя [379] и вертикального Бриджмена под давлением инертного газа [197].

В научной литературе имеются сведения о применении в ПДИИ селенида галлия (II), легированного оловом [379]. Авторами этой статьи продемонстрировано, что GaSe, содержащий 0,1 % Sn, является эффективным детектором альфа-

частиц с энергией 5,5 МэВ, причем хорошее энергетическое разрешение (8,3 %) остается стабильным в диапазоне температур 300 – 373 К. Такое техническое решение не представляется перспективным – регистрация α -излучения высоких энергий возможна и другими ПДИИ, выполненными из материалов, в отличие от GaSe поддающихся механической обработке. (Как уже отмечалось выше в этом разделе, селенид галлия (II) имеет гексагональную структуру, в которой, вдоль $\langle 0001 \rangle$, связи Ван-дер-Ваальсовы, что вызывает расслаивание кристаллов уже при незначительных нагрузках). Многими исследователями делались попытки упрочнения кристаллов GaSe путем введения примесных добавок, например, Sn [379], Al и Er [380], In [381]. Легирование приводило к некоторым изменениям механических свойств на (0001) и, в ряде случаев, сказывалось на оптических характеристиках, но не меняло характера связей по $\langle 0001 \rangle$. Поэтому более перспективными представляются недавно начатые исследования применимости GaTe в ПДИИ [382]. Монотеллурид галлия при обычных условиях устойчив в моноклинной модификации и для него возможна традиционная механическая обработка.

Предполагаемые применения нанокристаллов халькогенидов металлов в научной литературе рассматриваются во многих направлениях. Большое внимание уделяется их использованию в качестве предполагаемых носителей лекарственных препаратов пролонгированного действия, вводимых в кровь пациента [383]. Перспективными для этих целей считаются наночастицы ZnS, CdSe и двухслойные нанокристаллы, например, CdSe, покрытый ZnS [383]. Часто рассматривается возможное применение нанотрубок и наностержней (нанопроволок) в источниках света, особенно в нанолазерах: ZnO [384], CdS [385], CdSe и CdTe [386]. Наночастицы могут использоваться как самостоятельные сцинтилляторы (например, CdSe/ZnS [387]) или активные элементы люминесцентных композитов, обычно с органической матрицей (например, CdS [388]). CdSe и CdTe предположительно применимы в композитных солнечных элементах с неорганическими матрицами [389].

В данной главе рассматривается выращивание кристаллов различных соединений, содержащих летучие компоненты, особенно халькогенидов металлов,

из расплава. Показаны основные свойства получаемых материалов и возможности практического применения изделий из них. Представленные ниже результаты опубликованы в наших работах [27-29, 31-32, 34-46, 48, 50-77, 79, 82-130, 464-466, 468, 470-471].

5.2. Общие сведения об основном оборудовании и методиках выращивания кристаллов и синтеза сырья

Выращивание кристаллов халькогенидов металлов из расплава проводили на разработанных и изготовленных в ИФТТ РАН, в том числе, в ходе выполнения данной работы, установках, позволяющих реализовать процессы модифицированным вертикальным методом Бриджмена либо вертикальной зонной плавкой под давлением инертного газа. Внешний вид ростового оборудования показан на фотографии Рисунка 61.



Рисунок 61. Три установки в ростовом боксе автоклавного корпуса ИФТТ РАН

Конструирование сосудов высокого давления, токоподводящей части, уплотнений и периферийного оборудования (опор, подъемников) было, в основном, завершено к середине 80-х годов и на базе созданных устройств планировалась разработка промышленного оборудования (Приложение В). Совершенство-

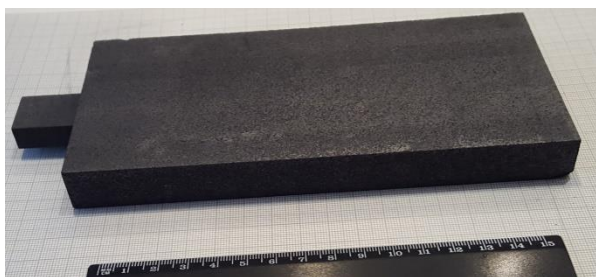
вание внутренних деталей и узлов установок (теплоизоляции, тепловых узлов и тиглей из углеграфитовых материалов) продолжалось постоянно в ходе данного исследования.

Оборудование позволяет выращивать кристаллы в форме цилиндров, усеченных конусов или прямоугольных пластин (лент). В качестве примеров цилиндрических буль можно привести монокристаллы CdS на фотографиях Рисунков 34 и 80а, а образец поликристаллической пластины ZnSe показан на Рисунке 40 в главе 3. И цилиндрические кристаллы, и ленты могут быть выращены произвольно ориентированными или на затравку. На Рисунке 86b в разделе 5.3.4 этой главы показана монокристаллическая лента CdSe, полученная на ориентированную затравку.

Внутренние детали ростовых установок изготавливаются, в основном, из графита МГ-осч-7-3 (ТУ 48-20-90-82). Наполнителем тепловых экранов служит нетканый углеграфитовый войлок «Войлокарб-22» (ТУ 1916-012-18070047-00 изм. № 1). Обоснование выбора материалов проведено в разделе 4.3 главы 4. Примеры основных деталей – тиглей и нагревателей – показаны на Рисунках 62 и 63. Взаимное расположение внутренних частей ростовых установок схематично показано на Рисунке 46 в главе 4 (раздел 4.2).

Максимальный диаметр цилиндрического кристалла составляет ≈ 60 мм (Рисунок 86а), а размеры пластин могут быть до $300 \times 130 \times 20$ мм (Рисунки 31 и 67).

Основные технические характеристики ростовых установок приведены в Таблице 16. Оборудование полностью автоматизировано – после загрузки сырья процессы выращивания проводятся без участия персонала. В ходе выполнения исследований, представленных в данной диссертации, использовали 8 ростовых установок и было выращено свыше 6000 кристаллов халькогенидов металлов, преимущественно бинарных и тройных II-VI соединений, а также GaB^{VI} , $\text{Bi}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$, PbB^{VI} и твердых растворов на их основе.

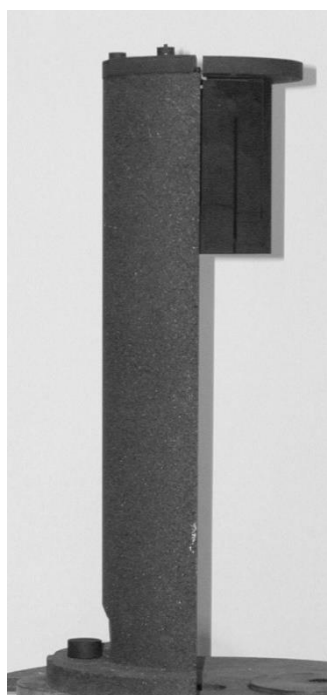


a

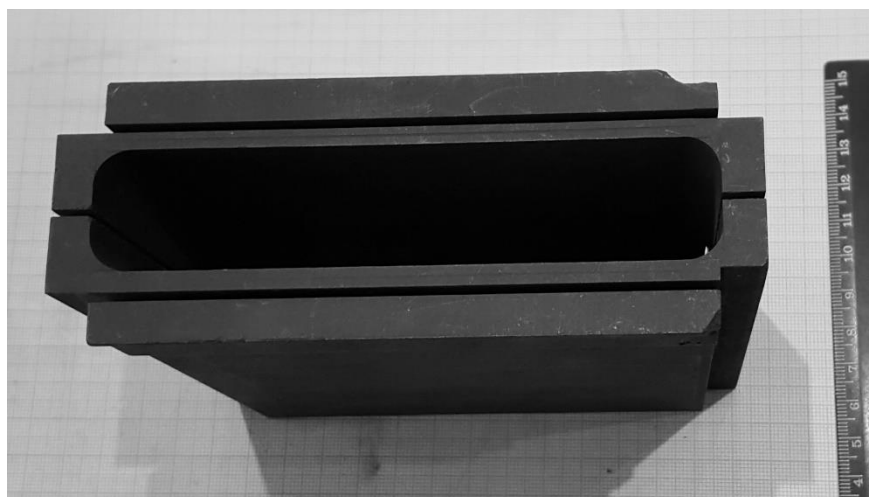


b

Рисунок 62. Графитовые тигли: (a) для выращивания кристаллов в форме пластин; (b) полуконический контейнер в разрезе (слева, в хвостовике тигля, видна камера для затравки)



a



b

Рисунок 63. Графитовые нагреватели: (a) для выращивания цилиндрических кристаллов (показан в сборе с одним из внутренних токоподводов); (b) для получения прямоугольных пластин или лент (на фотографии заготовка без части разрезов). Цена деления сетки на (b) 1 мм.

Основные технические характеристики ростовых установок

Характеристика	Значение	Примечания
Температура процесса	до 2200 К	
Рабочее давление	до 20 МПа	Среда: инертный газ или азот
Потребляемая мощность	2-12 кВт	В зависимости от температуры процесса
Скорость движения тигля	1-30 мм/час	Типовой технологический интервал скоростей 2-12 мм/час
Ход штока	250-400 мм	В зависимости от конструкции конкретной установки
Охлаждение сосуда высокого давления и внешних токоподводов	Водяное	Давление воды 0,3-0,5 МПа
Отключение питания по окончании процесса	Автоматическое	
Аварийная блокировка питания	есть	Блокировка при падении давления охлаждающей воды и при сбросе давления в сосуде
Рабочая площадка	6 м ²	Включая периферийное оборудование
Подъемное устройство сосуда высокого давления		Автономное или встроенное

Исходными материалами для выращивания кристаллов служат предварительно синтезированные из элементов навески двойных и тройных соединений. Синтезы проводят в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла при темпе-

ратурах до 1300 К. В зависимости от свойств компонентов, процессы осуществляют их твердофазной реакцией, или путем взаимодействия паров из отдельных источников, или реакциями паров с расплавами. Примеры синтезированного сырья и лигатур показаны на Рисунке 64.

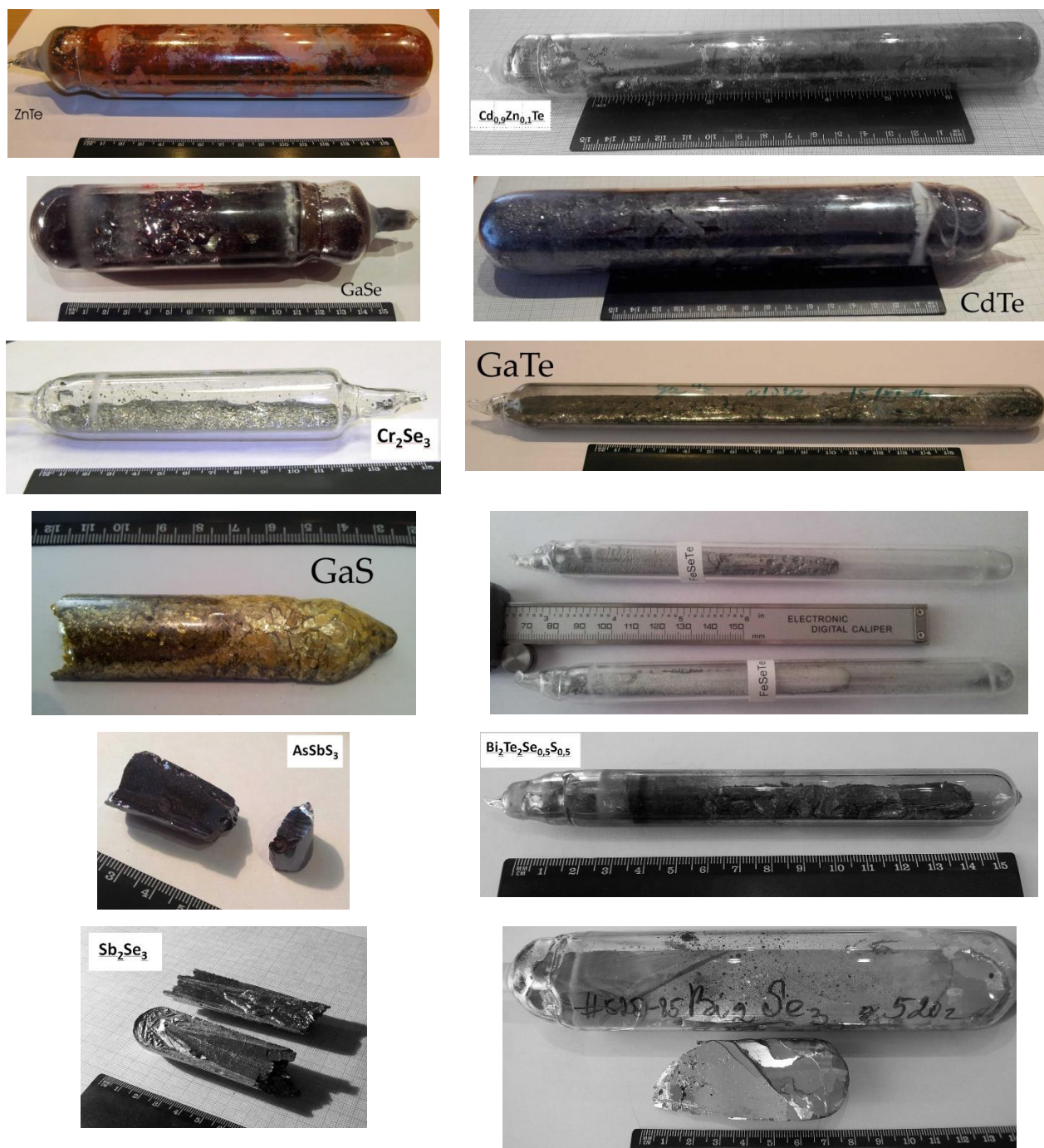


Рисунок 64. Синтезированные халькогениды металлов.

5.3. Выращивание из расплава, основные свойства и применение кристаллов бинарных и тройных II-VI соединений

5.3.1. Сульфид и селенид цинка

Первоначально технология выращивания ZnS и ZnSe разрабатывалась для целей применения кристаллов в ИК оптике. На Рисунке 65 показаны различные оптические изделия из буль, выращенных из расплава – линзы, окна, кюветные окошки, рабочие элементы механических модуляторов.

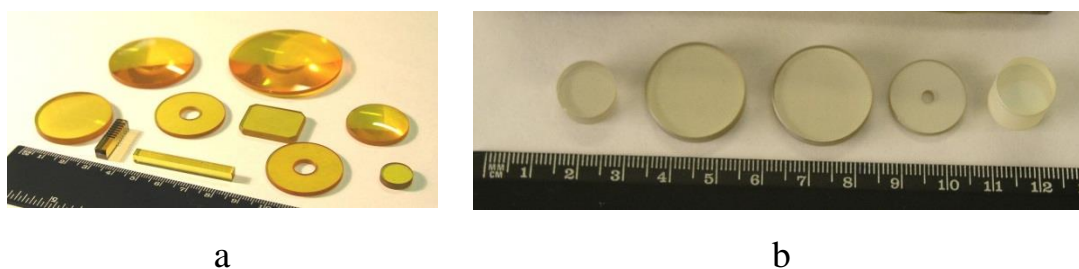
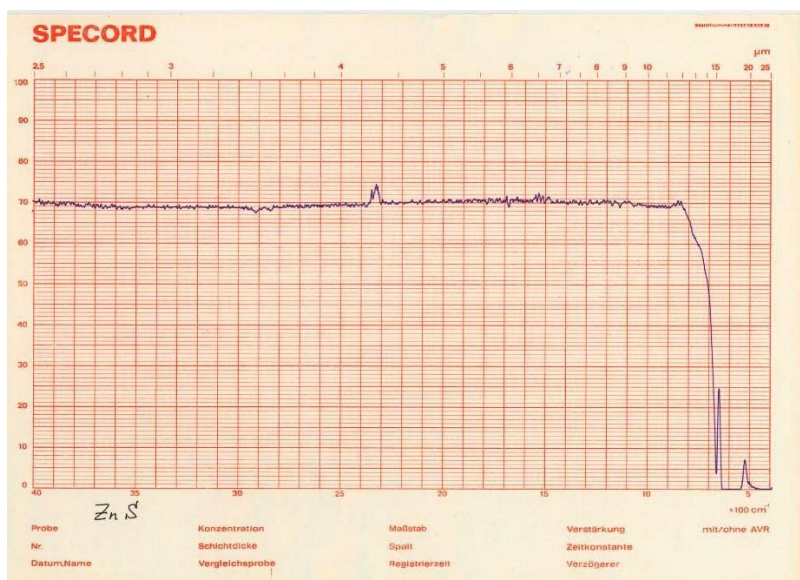
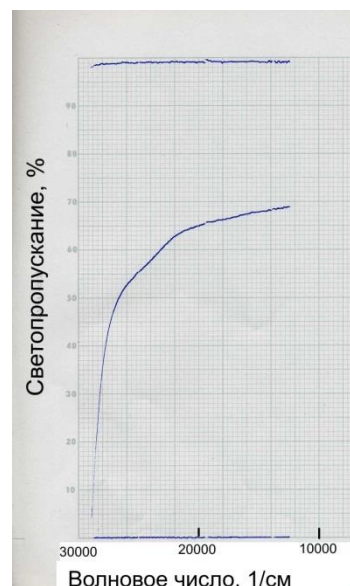


Рисунок 65. Оптические элементы из ZnSe (a) и ZnS (b)

Исследования, результаты которых рассматривались в главах 1-4, позволили добиться высокого качества кристаллов. ZnSe и ZnS имеют высокое пропускания излучения видимого и инфракрасного диапазонов, что хорошо видно на спектрах, показанных на Рисунках 25, 56 (ZnSe) и 66 (ZnS), при низком поглощении излучения. Основные характеристики селенида и сульфида цинка оптического качества представлены в Таблице 17. Развитие оптических применений требовало увеличения размеров буль. Эта задача была успешно решена путем разработки метода выращивания кристаллов в виде прямоугольных пластин (Рисунок 40) и лент, под которыми понимаются пластины, у которых отношение ширины к длине составляет приблизительно 1:3 (Рисунок 67). Одновременно была решена задача снижения содержания пор в таких слитках, что было показано в главе 3.



a



b

Рисунок 66. Спектры пропускания полированных образцов ZnS толщиной 0,01 м в ИК (a) и видимом (b) диапазонах, снятые при комнатной температуре.

Таблица 17.

Основные характеристики кристаллов ZnS и ZnSe для применения в оптике видимого и ИК диапазонов.

Характеристика	ZnSe	ZnS
Пористость, % (об.)	< 0,05	<0,03
Ширина запрещенной зоны при $T=295$ К, эВ	2,67	3,68
Коэффициент поглощения ($\lambda=10,6$ мкм), включая поглощение на полированных поверхностях, см^{-1}	$1 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$	<0,01
Удельное сопротивление, Ом·см	$>10^{11}$	$\approx 10^{13}$
Порог пробоя на длине волны 10,6 мкм в непрерывном режиме, кВт/см ²	>100	≈ 80
Порог пробоя на длине волны 10,6 мкм в импульсном (100 нс) режиме, Дж/см ²	≈ 25	—
Радиационная стойкость (к γ -излучению), Дж/кг	$> 10^6$	—



Рисунок 67. Поликристаллическая лента ZnSe , выращенная зонной плавкой.

Также была решена задача получения сульфида цинка, имеющего оптическое качество во всей области прозрачности. ZnS легко окрашивается примесями, дающими мелкие энергетические уровни в запрещенной зоне. В результате кристаллы приобретают зеленоватый (Рисунок 65b) или желто-зеленый нацвет (Рисунок 68a), который спектрально соответствует примесному размытию фундаментального края поглощения. В ходе исследований эта проблемы была решена при многопроходной зонной плавке под давлением инертного газа, что привело к получению бесцветных прозрачных буль ZnS (Рисунок 68b-68c) за счет дополнительной очистки от примесей. Таким образом, выращивание из расплава стало единственной технологией, позволяющей получать крупногабаритные кристаллы сульфида цинка «мультиспектрального» качества без дополнительной термообработки.

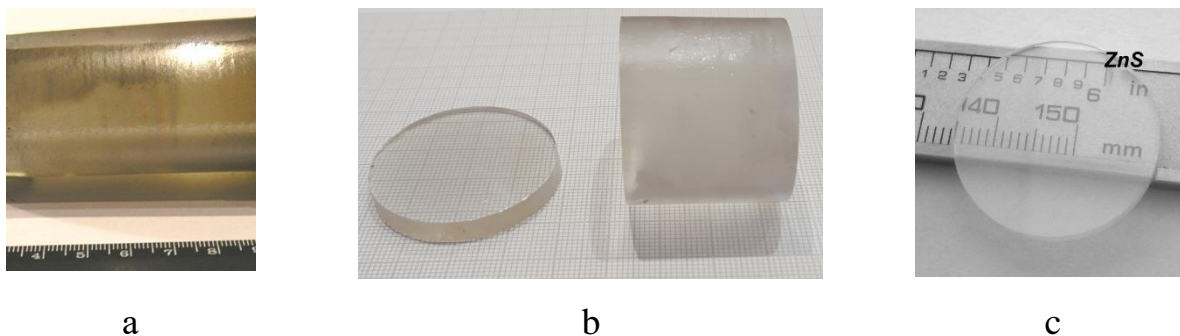


Рисунок 68. Кристаллы ZnS, выращенные модифицированным методом Бриджмена (а) и зонной плавкой (b) под давлением инертного газа. (с) – матовая пластинка, изготовленная из були, показанной на (b)

Высокие оптические характеристики материалов, а также возможность получения безблочных полисинтетически сдвойникованных кристаллов позволяли изготавливать из них электрооптические модуляторы (Рисунок 69), применявшиеся как в ближнем (Приложение Б) так и среднем ИК диапазонах, в частности, в CO₂-лазерах.

К началу 90-х годов в проходной, выводящей и фокусирующей ИК оптике широкое распространение получили поликристаллические ZnSe и ZnS, выращиваемые химическим осаждением из паровой фазы. Для достижения «мультиспектрального» качества сульфида цинка использовалась термообработка под давлением [327] (см. также раздел 5.1 данной главы). Электрооптические модуляторы стали преимущественно изготавливаться из теллурида кадмия.

Однако для кристаллов ZnS и ZnSe, выращенных из расплава, появились новые применения, перечисленные выше, в разделе 5.1, что было связано с простотой легирования материалов в процессе роста. Основным интерес представляли ZnSe:Fe, ZnS:Fe, ZnSe:Cr и ZnS:Cr, которые, при уровнях легирования $1 \cdot 10^{18}$ - $1 \cdot 10^{20}$ см⁻³ применяются в пассивных модуляторах добротности резонаторов в лазерах ближнего ИК диапазона [270-272]. Иногда для этой цели используется и ZnS:Co. Легированные Fe, Cr и Co кристаллы селенида и сульфида цинка, а также изделия из них представлены на Рисунке 70.

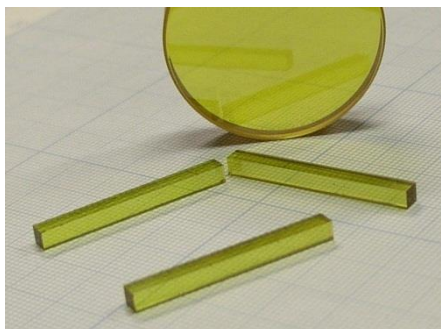
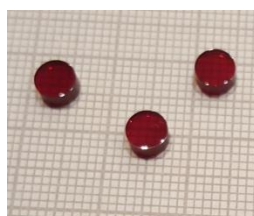


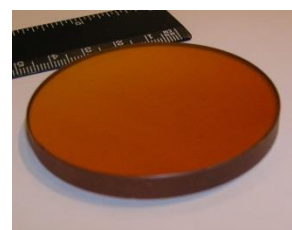
Рисунок 69. Селенид цинка, выращенный вертикальной зонной плавкой под давлением аргона. На переднем плане - заготовки электрооптических модуляторов.



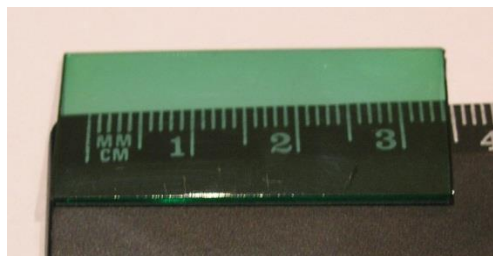
a



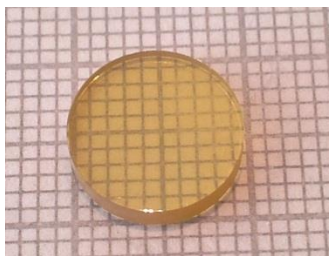
b



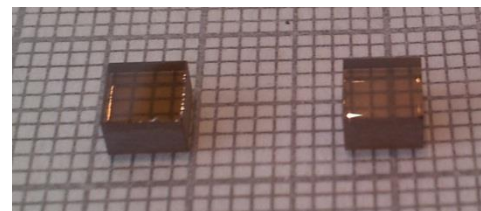
c



d



e

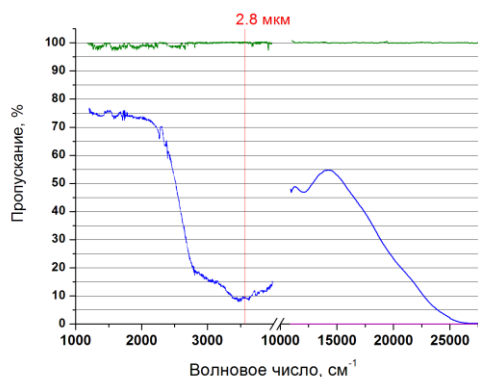


f

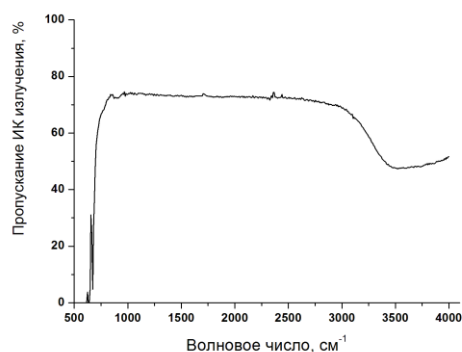
Рисунок 70. а – кристалл ZnSe:Cr ($[\text{Cr}] 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), расколотый по (110); б – заготовки пассивных модуляторов из ZnSe:Cr ($[\text{Cr}] 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$); с – диск из ленты ZnSe:Fe ($[\text{Fe}] 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$); д – образец ZnS:Co ($[\text{Co}] 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$); е – заготовка пассивного модулятора из ZnS:Cr ($[\text{Cr}] 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$); ф – заготовки пассивных модуляторов из ZnS:Fe ($[\text{Fe}] 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$); Цена деления сетки на (а, б, е, ф) 1 мм.

Спектры поглощения кристаллов ZnSe при совместном легировании их хромом и железом в разных концентрациях показаны на Рисунке 41. Спектр про-

пускания ИК излучения образцом ZnS:Fe содержащим $1,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ железа представлен на Рисунке 50. Графиком Рисунка 71а показан спектр пропускания видимого и инфракрасного излучения полированным ZnS:Fe с содержанием $\text{Fe}^{2+} 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. На 71b показан ИК спектр пропускания ZnS:Co с концентрацией кобальта $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.



а



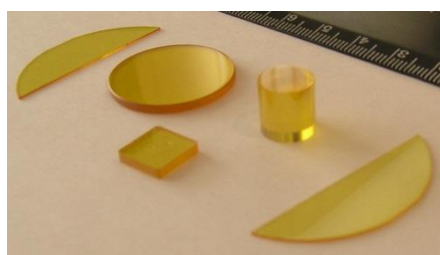
b

Рисунок 71. (а) – спектр пропускания видимого и инфракрасного излучения при $T \approx 300 \text{ К}$ полированным ZnS:Fe с содержанием $\text{Fe}^{2+} 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Толщина образца $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Вертикальной линией выделена рабочая длина волны пассивного модулятора (2,8 мкм); (b) – спектр пропускания ИК излучения (при $T \approx 300 \text{ К}$) ZnS:Co с концентрацией кобальта $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Толщина полированного образца $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

Еще одно применение легированных кристаллов – сцинтилляторы на основе селенида цинка. Основным материалом является ZnSe:Te с концентрацией теллура 0,2-0,5, иногда до 2,5, % (масс), показанный на Рисунке 72а. Он используется для детектирования ультрафиолетового, рентгеновского и гамма излучений. Свойства селенотеллурида цинка в основном рассмотрены в разделе 5.1. На Рисунке 73а представлены спектры люминесценции кристаллов с разными концентрациями Te, снятые при возбуждении излучением с длиной волны 325 нм ($T=300 \text{ К}$), показанные в сравнении со спектром образца вольфрамата кадмия.

Технология выращивания из расплава представляет широкие возможности легирования; в качестве добавок могут быть использованы многие элементы. В

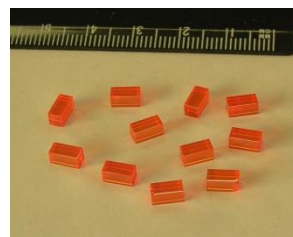
качестве примеров на Рисунке 72b показан кристалл $\text{ZnS}:\text{Gd}$, а на 72c – образцы $\text{ZnSe}:\text{Cu}:\text{Al}$.



a



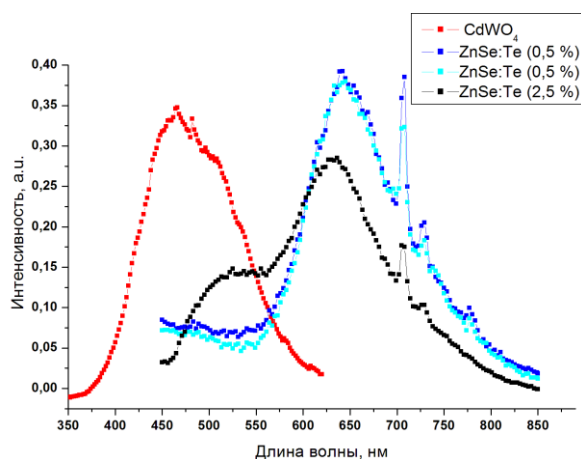
b



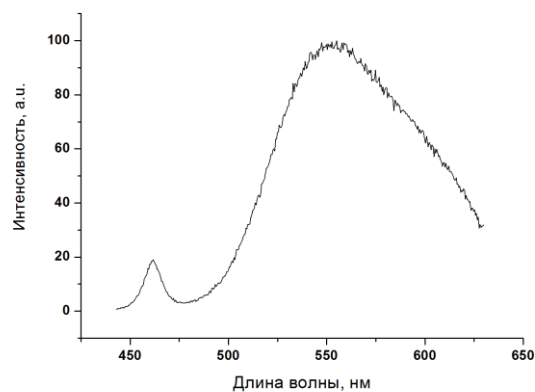
c

Рисунок 72. а – $\text{ZnSe}:\text{Te}$ с концентрацией теллура 0,2 % (масс.); б – нижняя часть ленты 60×180 мм $\text{ZnS}:\text{Gd}$ с содержанием гадолиния 0,1 % (масс.); с – $\text{ZnSe}:\text{Cu}:\text{Al}$ ([Cu] 0,001 и [Al] 0,0065 % масс.)

Селенид цинка, легированный медью и алюминием, также может применяться в качестве сцинтиллятора; спектр люминесценции $\text{ZnSe}:\text{Cu}:\text{Al}$ при оптическом возбуждении показан на графике Рисунка 73b.



a



b

Рисунок 73. а – сравнение спектров люминесценции $\text{ZnSe}:\text{Te}$ и CdWO_4 при оптическом ($\lambda=325$ нм) возбуждении. Кристалл вольфрамата кадмия выращен Б. С. Редькиным (ИФТТ РАН). б – спектр люминесценции $\text{ZnSe}:\text{Cu}:\text{Al}$ ([Cu] 0,001 и [Al] 0,0065 % масс.) при оптическом ($\lambda=325$ нм) возбуждении. Спектры сняты В. И. Орловым (ИФТТ РАН) при комнатной температуре.

Применением же для нелегированных кристаллов ZnS и ZnSe в настоящее время остается изготовление подложек, ориентированных по (110) (Рисунок 74), предназначенных для получения некоторых тонкопленочных структур.

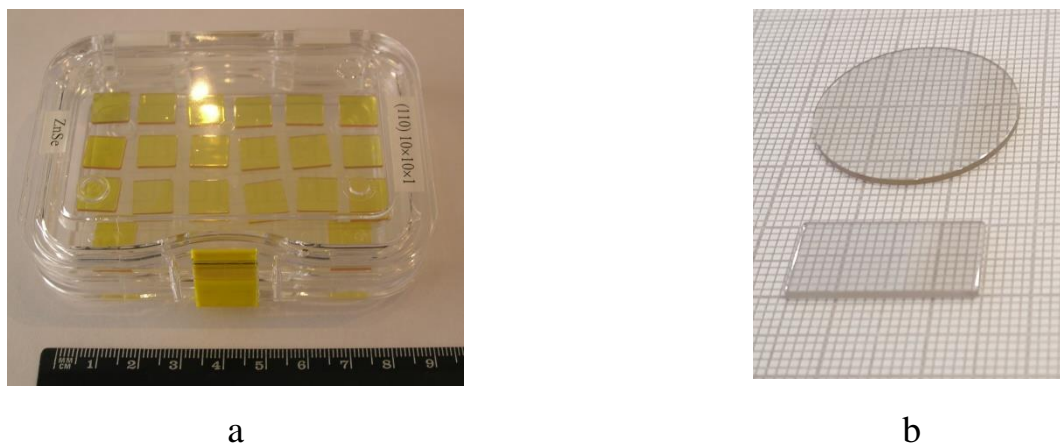


Рисунок 74. Подложки из ZnSe (a) и ZnS (b). Цена деления сетки на (b) 1 мм.

5.3.2. Теллурид цинка

Реальный спрос на теллурид цинка возник в начале 2000-х годов с развитием техники терагерцового диапазона [390]. Как уже отмечалось в разделе 5.1, монокристаллический и полисинтетически сдвойникованный ZnTe – популярные материалы для эмиттеров ТГц излучения, дополнительное преимущество кристаллов состоит в возможности использования их также и для детектирования излучения ТГц диапазона, и для изготовления нейтральных элементов, применяемых в качестве линий задержки отраженного сигнала.

Основная проблема, с которой приходится сталкиваться при выращивании ZnTe из расплава, состоит в захвате растущим кристаллом жидких включений теллура, которые провоцируют образование в буле протяженных каналов, заполненных Te (Рисунки 19е и 75а). При этом вероятность формирования протяженных включений намного выше, чем в случае захвата пузырьков, заполненных парами компонентов, рассмотренного в главе 3 для сульфидов и селенидов цинка и

кадмия. Однако результаты исследований, представленные в главах 1-3, позволяют и в случае ZnTe получать кристаллы с низким содержанием включений (Рисунок 75b).

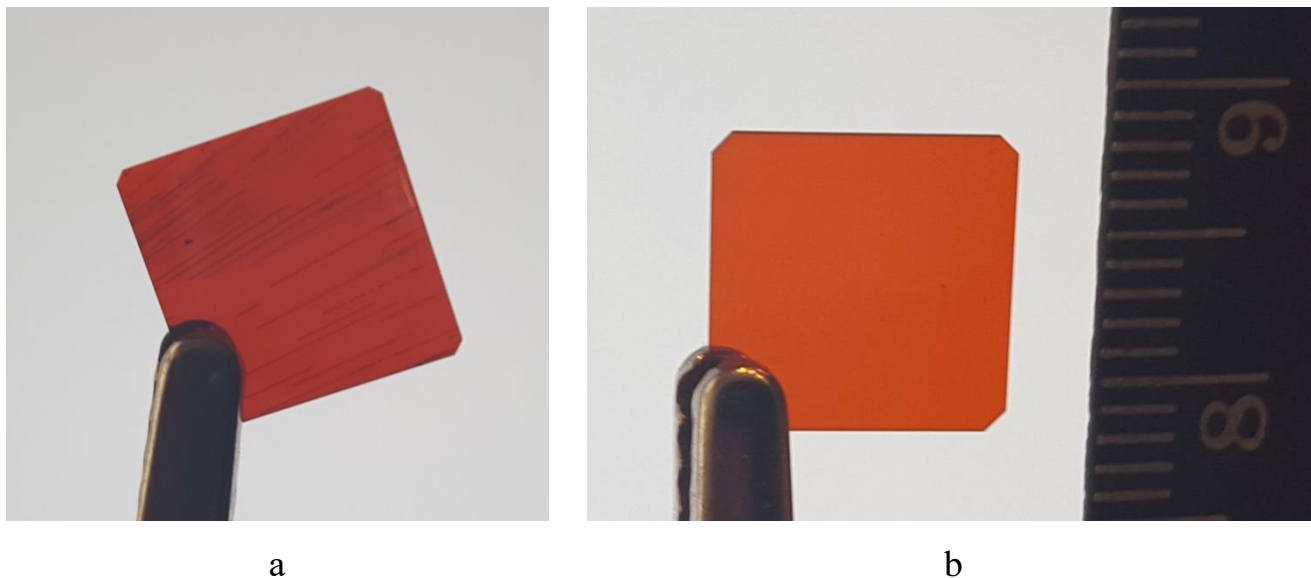


Рисунок 75. (110)-ориентированные 10×10×1 мм пластинки ZnTe: а – содержащая множественные протяженные включения теллура; б – практически без включений

Недостатком расплавной технологии при выращивании ZnTe является получение полисинтетически сдвойникованных кристаллов, хотя, как уже отмечалось, они успешно применяются в приборах терагерцового диапазона. Следует отметить, что вертикальная зонная плавка позволяет изготавливать практически безблочные кристаллы (Рисунок 77а). Явное преимущество вертикальной зонной плавки под давлением инертного газа - возможность выращивания буль стехиометрического состава, как показано в главе 2 для II-VI соединений. Это обеспечивает получение ZnTe с высоким (до $1 \cdot 10^9$ Ом·см) удельным сопротивлением, что гарантирует хорошее пропускание излучения ИК диапазона (Рисунок 76) и низкое поглощение в терагерцовой области спектра (Приложение Г и рисунок 78). Исследования терагерцовых свойств выращенных кристаллов ZnTe (Рисунок 77), проведенные в Институте автоматики и электрометрии СО РАН с помощью широкополосного терагерцового спектрометра на основе фемтосекундного волоконного лазера, подтверждают наличие малого поглощения (< 2 см⁻¹) на частотах ни-

же 1 ТГц, что свидетельствует о хорошем качестве кристаллов. Результаты этих испытаний представлены в Приложении В.

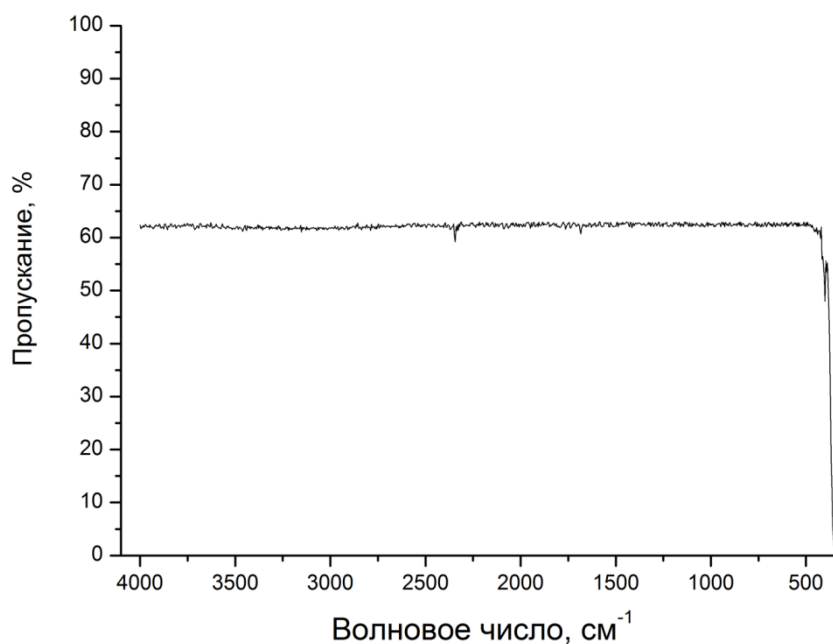
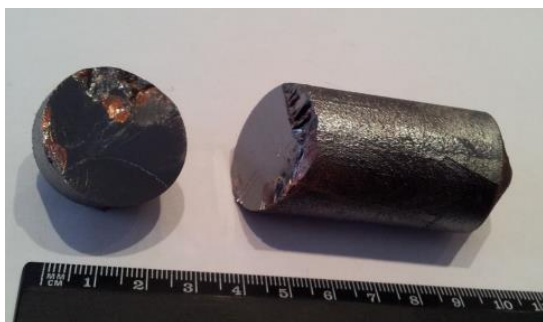
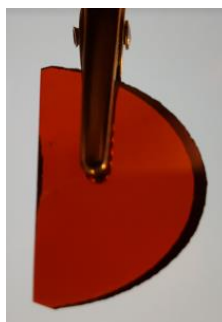


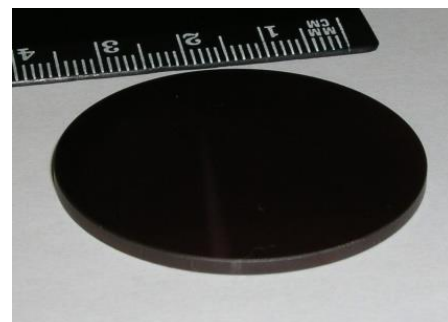
Рисунок 76. Спектр пропускания ИК излучения полированным образцом ZnTe толщиной $3,5 \cdot 10^{-3}$ м при комнатной температуре.



а



б



с

Рисунок 77. а – кристалл ZnTe \varnothing 30 мм, расколотый по (110); б – полированный образец из кристалла, показанного на (а), видно отсутствие включений Те; с – полированный срез кристалла ZnTe \varnothing 40 мм.

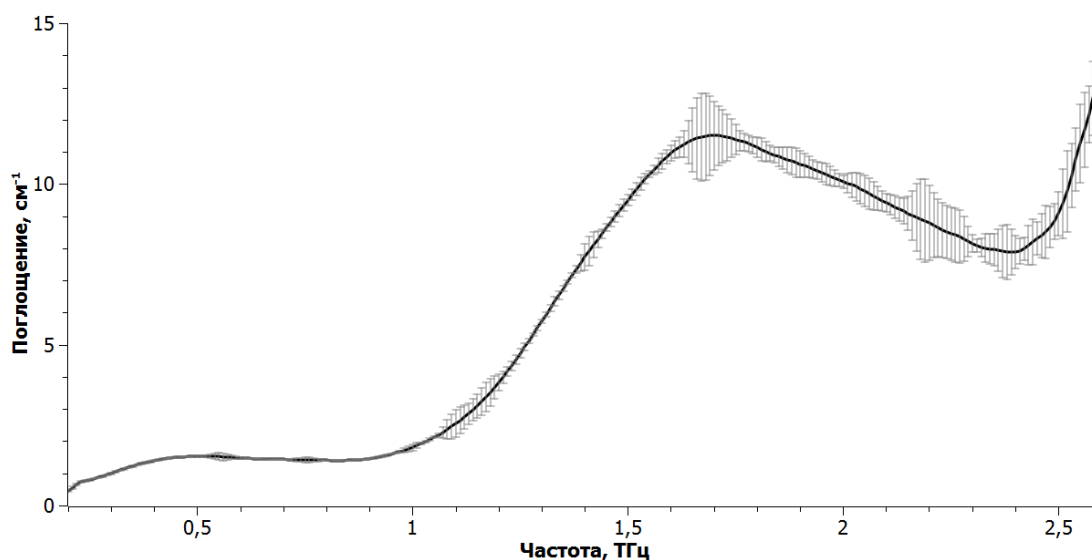


Рисунок 78. Практически совпадающие спектры поглощения ТГц излучения двух полированных пластинок ZnTe толщиной 1 мм, ориентированных параллельно (110). Вертикальными штрихами отображено среднеквадратичное отклонение (СКО) при трехкратном сканировании. Рост СКО вблизи частот 1,1, 1,2, 1,7, 2,2 2,25 ТГц связан с поглощением терагерцового излучения остаточными парами воды. Измерения выполнены Н. А. Николаевым в ИАиЭ СО РАН при комнатной температуре.

5.3.3. Теллурид кадмия

Полисинтетически сдвойникованный теллурид кадмия также может быть успешно выращен из расплава (Рисунок 79а,б).

Вертикальная зонная плавка под давлением инертного газа полностью обеспечивает оптические характеристики материала, необходимые для его применения в инфракрасной оптике – низкий коэффициент поглощения ($\approx 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ на длине волны 10,6 мкм) и высокое пропускание ИК излучения, что видно из спектра на рисунке 18 (кривая 3) в главе 2, а также подтверждается результатами неза-

висимых испытаний (Приложение Д). Светопропускание CdTe вблизи фундаментального края поглощения показано на Рисунке 79с.

Кристаллы могут быть также использованы в электрооптических модуляторах излучения ИК лазеров (Рисунок 79b), но в настоящее время для этой цели чаще применяется теллурид кадмия, выращенный методом температурного градиента [335], обеспечивающий более высокий выход продукции за счет большой массы крупноблочных слитков (до 25 кг). Вертикальная зонная плавка позволяет получать практически безблочные кристаллы, что хорошо видно по зеркальным сколам по плоскости спайности (110) на Рисунке 79а. Однако имеющееся в настоящее время оборудование ограничивает предельный диаметр були величиной $\approx 0,04$ м, что определяет максимально возможную массу слитка в 1,5 кг.

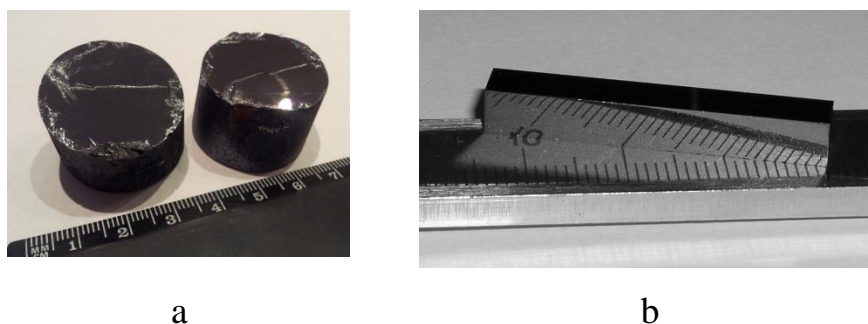


Рисунок 79. а – кристалл CdTe, расколотый по (110); б – заготовка электрооптического модулятора из теллурида кадмия, выращенного вертикальной зонной плавкой под давлением.

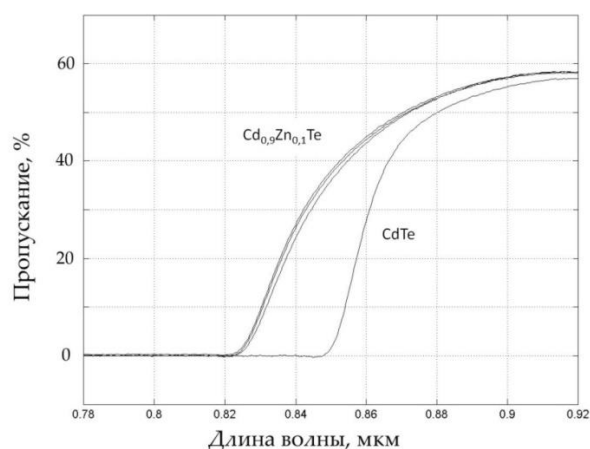


Рисунок 79с. Светопропускание полированного CdTe толщиной 1,5 мм в видимой области спектра в сравнении с 3 образцами Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te той же толщины. $T \approx 300$ К.

Для еще одной области применения теллурида кадмия – полупроводниковых детекторов ионизирующих излучений – кристаллы, выращенные в ходе данной работы, не тестировались, так как более перспективным для этих целей считается теллурид цинка-кадмия, что отражено ниже, в разделе 5.3.5.

5.3.4. Сульфид и селенид кадмия

Сульфид и селенид кадмия при обычных условиях устойчивы в гексагональной модификации со структурным типом вюрцита. Соответственно, эти соединения, в отличие от халькогенидов цинка и CdTe, могут быть выращены из расплава в виде монокристаллов, так как були не претерпевают твердофазного перехода в процессе охлаждения. Более того, возможно выращивание CdS и CdSe на ориентированную затравку, что для ZnB^{VI} и CdTe сложно осуществить из-за переориентации затравок при нагреве и переходе в высокотемпературную модификацию $\text{P6}_3\text{mc}$ [166].

Монокристаллы CdS и CdSe получают и из газовой фазы [322-323]. Выращивание обычно проводится в направлении $\langle 0001 \rangle$, что мотивируется большей скоростью роста. Кристаллы во многих случаях имеют высокое структурное совершенство (см. также раздел 5.1).

В процессах по методам Бриджмена и зонной плавки скорости роста приблизительно на два порядка выше, а образовавшиеся кристаллы остывают в установках, где осевое распределение температуры ниже нагревателей имеет слабую параболическую сублинейность (56):

$$T = T_0 - a_T(z/R) - b_T(z/R)^2 \quad (56)$$

где $T_0 = \text{const.}$ – начальная температура, z – осевая координата, R – радиус кристалла, постоянные коэффициенты a_T и b_T при выращивании CdS и CdSe обычно имеют значения ≈ 80 и $\approx 3,5$, соответственно.

В этих условиях субструктура CdS и CdSe имеет определенные отличия от наблюдаемой в процессах ФПТ. В частности, как будет показано ниже, в слитках, выращенных на затравку в направлении $\langle 0001 \rangle$, обнаруживается высокая плотность дислокаций N_D , а получение качественных монокристаллов оказывается возможным только при ориентированном росте в призматических направлениях.

Вопрос об ориентации слитков является важным – как уже было показано в разделе 5.1, основные применения этих кристаллов в поляризационной, светоделительной оптике и в оптических преобразователях подразумевают заданное положение оптической оси в изделиях.

CdS и CdSe близки по структуре и физическим свойствам. Поэтому изучение субструктуры кристаллов было проведено только на слитках сульфида кадмия, для которого лучше разработаны методы селективного химического травления [391]. Исследовали були диаметром 0,04 м и длиной до 0,2 м (Рисунок 80а), и, в отдельных случаях, кристаллы в форме прямоугольных пластин шириной 0,06 м и толщиной 0,006 м (Рисунок 80б), выращенные так, что направление роста совпадало либо с $\langle 0001 \rangle$, либо с $\langle 1\bar{1}00 \rangle$.

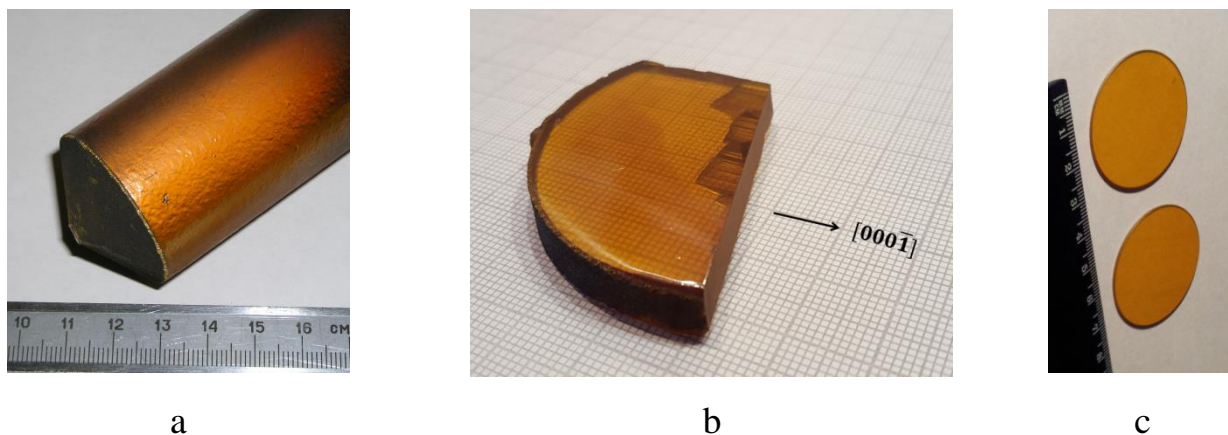


Рисунок 80. CdS: а – цилиндрический монокристалл; б – часть монокристаллической пластины CdS; в – заготовки фазовых пластинок $\varnothing 38,1$ мм.

Структуру изучали на участках из середины (по длине) слитков, что предполагает близкие к стационарным условия роста и охлаждения. Перед селективным травлением механически полированные срезы химически полировали в растворе $\text{CrO}_3:\text{HCl}=1:1$. Дислокации выявляли в избирательных травителях $\text{HCl} + \text{CdCl}_2$ и $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{CrO}_3$, составы которых, взятые из [391], меняли в зависимости от ориентировки протравливаемых плоскостей. Разориентировку субзерен определяли рентгенографически (съемка топограмм выполнена И. М. Шмытько в лаборатории структурных исследований ИФТТ РАН).

В слитках, выращенных в направлении $\langle 0001 \rangle$, в образцах, ориентированных параллельно $\{0001\}$, развитая сеть замкнутых дислокационных стенок с линейной плотностью $20 \div 300 \text{ см}^{-1}$ разбивает плоскость на мозаичные полигональные блоки (Рисунок 81а), в границах которых, с углом разориентировки θ порядка угловой минуты, содержится большая часть выявляемых дислокаций. Найденной величине θ соответствует общая $N_D \approx 2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ при плотности дислокаций собственно в границе $\approx 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Внутри субблоков $N_D \leq 1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$.

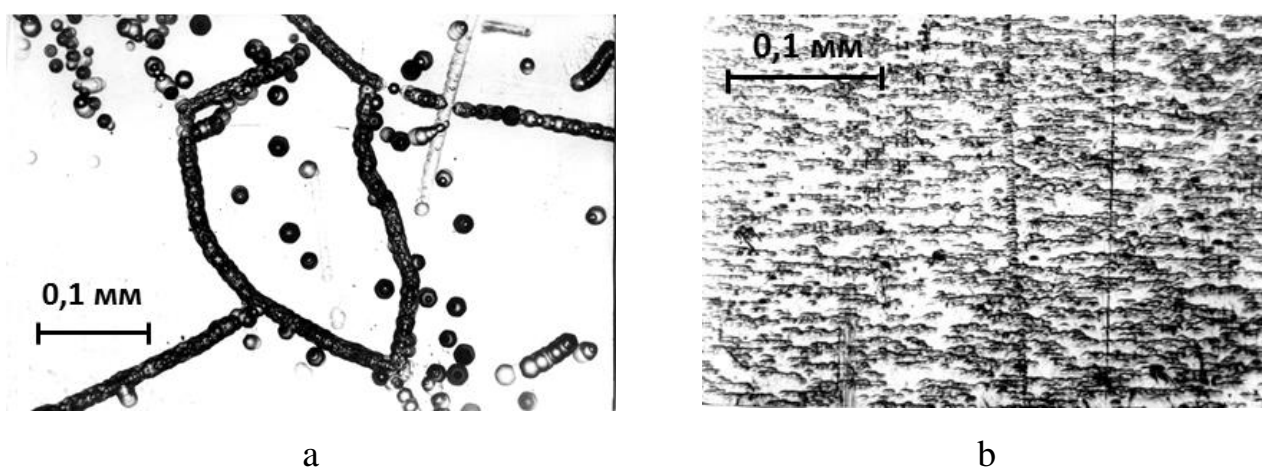
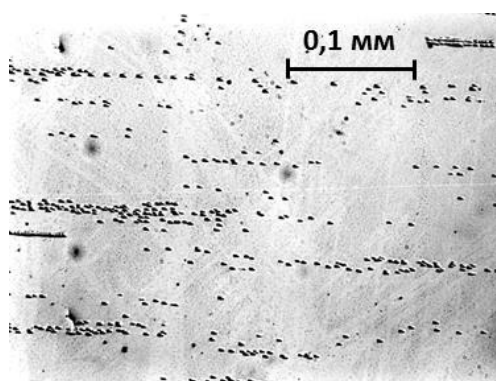


Рисунок 81. Дислокационная структура монокристалла CdS , выращенного в направлении $[0001]$: а – на плоскости (0001) ; б – на плоскости $(10\bar{1}0)$.

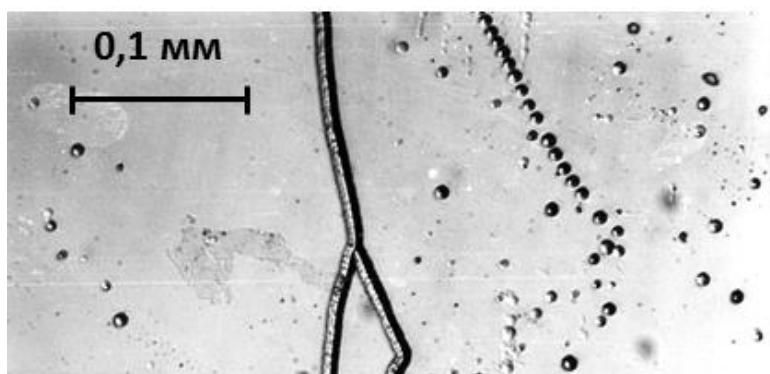
В продольных срезах этих слитков, например, по $(10\bar{1}0)$ (Рисунок 81б), протравливается субструктура из прямолинейных границ с $\theta \approx 1'$ и скоплениями

дислокаций между ними, тяготеющих к следам пересечения с пирамидальными плоскостями. Внутри блоков $N_D \approx 7 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$, то есть менее половины плотности, вычисляемой с учетом границ ($N_D \approx 2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$).

В слитках, выращенных в направлении $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, травлением выявлена существенно иная субструктура – в поперечных срезах отсутствуют полигональные субблоки (Рисунок 82а). Видны достаточно редкие ($20 \div 70 \text{ см}^{-1}$), направленные по $\langle 1\bar{2}10 \rangle$, дислокационные стенки, а между ними, еще реже, нормальные к ним ряды ямок травления. Разориентировка вытянутых субзерен порядка долей угловой минуты, что соответствует $N_D \approx 5 \cdot 10^4 \div 7 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. В продольных срезах по $\{0001\}$ субструктура аналогична, но субблоки имеют клиновидную форму с $\theta \approx 1'$, а иногда – до $10'$ (Рисунок 82б).



а



б

Рисунок 82. Дислокационная структура срезов монокристалла CdS, выращенного в направлении $\langle 10\bar{1}0 \rangle$: а – поперечного, по $\{10\bar{1}0\}$; б – по $\{0001\}$.

Таким образом, наблюдаются следующие особенности субструктуры: независимо от ориентации кристаллов, разориентировка субблоков на $\{0001\}$ больше, чем на $\{1\bar{1}00\}$; общие же плотности границ и дислокаций ниже в кристаллах, выращенных в направлении $\langle 10\bar{1}0 \rangle$.

Можно предположить, что в анизотропных монокристаллах CdS, субструктура определяется распределением термоупругих напряжений.

Сульфид кадмия имеет следующие основные системы скольжения $\{hkl\} \langle mnp \rangle$: $\{0001\} \langle 1\bar{2}10 \rangle$, $\{1\bar{1}00\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$, $\{\bar{1}120\} \langle 0001 \rangle$, $\{1\bar{1}02\} \langle 1\bar{2}10 \rangle$ и $\{\bar{2}112\} \langle 2\bar{1}\bar{1}5 \rangle$. При температурах 300÷400 К системой легкого скольжения является $\{0001\} \langle 1\bar{2}10 \rangle$, в которой критически разрешаемое напряжение течения достигается при осевых нагрузках ≈ 10 МПа [392]. Пределы текучести CdS при высоких температурах не изучены, а остаточные напряжения сложно наблюдать вследствие двулучепреломления кристаллов. Учитывая близость физических свойств II-VI соединений можно сделать предположение, что изменение предела текучести CdS с ростом температуры не отличается качественно от его поведения в других $A^{II}B^{VI}$. Для оптически изотропных кубических ZnS и ZnSe пределы текучести при 1400 К составляют 1÷3 МПа [393]. Остаточные напряжения в этих кристаллах, определяемые методом фотоупругости, имеют такой же порядок, причем осевые и окружные напряжения имеют противоположные знаки. Согласно [394], такие материалы пластичны в широком интервале температур, по прохождении которого происходит практически полная релаксация термоупругих напряжений, а для остаточных осевой (σ_{zz}), радиальной (σ_{rr}) и окружной ($\sigma_{\varphi\varphi}$) компонент выполняется соотношение $\sigma_{\varphi\varphi} + \sigma_{rr} = -\sigma_{zz}$. Абсолютные величины $\sigma_{\varphi\varphi}$ и σ_{zz} имеют максимальные значения на поверхности слитка, где $\sigma_{rr} = 0$.

Анизотропия кристаллов сульфида кадмия должна давать вклад в распределение термоупругих напряжений. Известно, что при выращивании цилиндрических кристаллов с преимущественным отводом тепла по объему, достигается осесимметричное распределение температуры по слитку [395]. Величины главных компонент тензора термоупругих напряжений определяются производной осевого градиента температуры и коэффициентами, рассчитываемыми для конкретной ориентации кристалла из констант упругой податливости, теплового расширения и теплопроводности:

$$\begin{aligned}\sigma_{zz} &= C\{1 - [1 + (K - 1)\sin^2 \varphi](4R^2/(1 + K))\}\kappa^2(d^2T/dz^2) \\ \sigma_{rr} &= A(1 - R^2)\kappa^2(d^2T/dz^2)\end{aligned}\quad (57)$$

$$\sigma_{\varphi\varphi} = A(1 - 3R^2)\kappa^2(d^2T/dz^2)$$

где A , C , K – упомянутые выше коэффициенты, $\kappa \approx R/L$ (L – длина слитка).

В кристаллах, выращенных в кристаллографическом направлении $\langle 0001 \rangle$, распределение напряжений должно быть осесимметрично, в центре були с $\sigma_{zz} \approx C\kappa^2(d^2T/dz^2)$ и $\sigma_{rr} = \sigma_{\varphi\varphi} \approx A\kappa^2(d^2T/dz^2)$, а на периферии слитка – с $\sigma_{zz} \approx -C\kappa^2(d^2T/dz^2)$ и $\sigma_{\varphi\varphi} \approx -2A\kappa^2(d^2T/dz^2)$.

Для кристаллов, выращенных в направлении $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, осевая симметрия должна сохраниться в центре слитка, где остаются величины $\sigma_{zz} \approx C\kappa^2(d^2T/dz^2)$ и $\sigma_{\varphi\varphi} \approx A\kappa^2(d^2T/dz^2)$, но на периферии в направлении $\langle 0001 \rangle$ ($\varphi = 0$) будет $\sigma_{zz} \approx -2,5C\kappa^2(d^2T/dz^2)$, а в $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ($\varphi = \pi/2$) $\sigma_{zz} \approx 0,4C\kappa^2(d^2T/dz^2)$, то есть σ_{zz} меняет знак и абсолютную величину ($\sigma_{\varphi\varphi}$ остается $\approx -2A\kappa^2(d^2T/dz^2)$).

Для приблизительной оценки значений коэффициентов A , C , K можно воспользоваться справочными низкотемпературными данными о константах податливости и теплового расширения CdS из [352], что даст величины $A = -15$ МПа, $C = 77$ МПа, $K = 1$ для направления выращивания $\langle 0001 \rangle$ и $A = -20$ МПа, $C = 22$ МПа, $K = 0,17$ для $\langle 11\bar{1}00 \rangle$.

Таким образом, максимальные абсолютные значения главных компонент тензора термоупругих напряжений оказываются довольно близкими, поэтому можно полагать, что изменения в субструктуре слитков, выращенных в базисном и призматическом направлениях, обусловлены сменой знака и заметным изменением $|\sigma_{zz}|$ на удалении от центра кристаллов, ориентированных в направлении $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Более наглядно это можно показать, если учесть ориентировки $\{hkl\}\langle mnp \rangle$ относительно главных компонент термоупругих напряжений и представить действующие напряжения для каждой из систем скольжения в виде эпюр (Рисунок 83). Можно отметить, что вычисляемые при этом значения сдвиговых напряжений соответствуют по порядку величины остаточным напряжениям, экспериментально наблюдаемым в кристаллах ZnS и ZnSe [393].

В монокристаллах, выращенных в направлении $\langle 0001 \rangle$, максимальные напряжения $\approx A\kappa^2(d^2T/dz^2)$ действуют на его периферии в независимых системах скольжения типа $\{11\bar{2}2\} \langle \bar{1}\bar{1}25 \rangle$, а в системах $\{\bar{1}100\} \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ – втрое меньшие. В центре слитка напряжения почти такие же, так как основной вклад дает σ_{zz} .

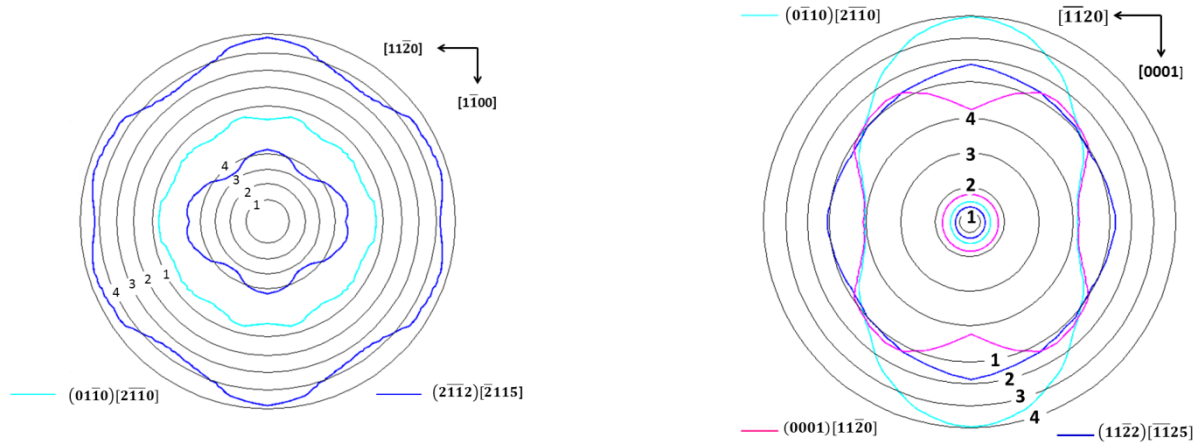


Рисунок 83. Распределение сдвиговых напряжений в CdS для указанных ориентаций кристаллов и систем скольжения. Шкалы напряжений в центре и по периферии слитков – в МПа.

В кристаллах, ориентированных по $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, на периферии максимальные напряжения (до $\approx 0,8A\kappa^2(d^2T/dz^2)$), действующие в системе $\{1\bar{1}00\} \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$, сконцентрированы вдоль $\langle 0001 \rangle$, а в других направлениях и системах действующие сдвиговые напряжения уменьшаются в 2-3 раза. В центре буль напряжения также снижаются в 2-3 раза, так как уменьшаются $|\sigma_{zz}|$ и $|\sigma_{\varphi\varphi}|$.

Весьма существенно качественное различие действующих систем скольжения.

В $\langle 0001 \rangle$ -ориентированных кристаллах движение по шести независимым системам типа $\{11\bar{2}2\} \langle \bar{1}\bar{1}25 \rangle$ приводит к частому пересечению дислокаций и их реакциям вида $\langle \bar{1}\bar{1}25 \rangle + \langle 11\bar{2}5 \rangle \rightarrow n \langle 0001 \rangle$, когда призматические компоненты аннигилируют, оставляя сидячие дислокации с вектором Бюргерса,

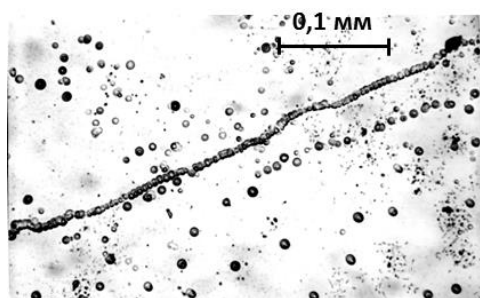
кратным большему параметру решетки. В результате образуются полигональные стенки малоподвижных дислокаций и $\{0001\}$ разбивается на разориентированные субблоки.

В $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ -ориентированных кристаллах, максимальные сдвиговые напряжения действуют в системе $\{1\bar{1}00\} \langle \bar{1}120 \rangle$, собирая дислокации в ряды вдоль направления $\langle 0001 \rangle$ на $\{1\bar{1}00\}$ и вдоль $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ на $\{0001\}$. При этом дислокации могут аннигилировать, переходить в другие подобные системы скольжения, а также становиться винтовыми за счет протекания реакций следующих типов: $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle + \langle 2\bar{1}10 \rangle \rightarrow \langle 11\bar{2}0 \rangle$; $\langle 11\bar{2}0 \rangle + \langle 2\bar{1}10 \rangle \rightarrow \langle 10\bar{1}0 \rangle$. Таким образом, дислокации остаются подвижными и могут быть легко реорганизованы.

Изложенные выше предположения о механизме образования субструктуры в кристаллах CdS, выращенных в направлении $\langle 0001 \rangle$, за счет пирамидального скольжения, можно проверить экспериментально деформацией образцов сульфида кадмия вдоль $\langle 0001 \rangle$. (Макроскопическая пластическая деформация в этом случае наблюдается только при температурах ≥ 1270 К). На Рисунке 84а показана дислокационная структура в плоскости $\{0001\}$ монокристаллического образца из кристалла сульфида кадмия, выращенного в направлении $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ до деформации. На микрофотографии 84b – в середине образца после пластической деформации (0,2 %) на машине Instron при температуре 1275 К. Общая плотность дислокаций после эксперимента выросла на два порядка. Образовавшиеся скопления дислокационных ямок травления слились в размытые субграницы, формирующие структуру из субзерен протяженностью 0,1÷0,2 мм. Наблюдаемая картина (Рисунок 84b) в целом близка к субструктуре, обнаруженной в кристаллах, выращенных в направлении $\langle 0001 \rangle$ (Рисунок 81а).

Проведенные исследования позволили разработать методику получения монокристаллов CdS и CdSe с N_D на уровне $1 \cdot 10^4 \div 5 \cdot 10^4$ см⁻² путем роста в призматических направлениях за счет соответствующих ориентаций затравок.

В большинстве практических применений сульфида и селенида кадмия оптическая ось $\langle 0001 \rangle$ должна располагаться либо в плоскости элемента или его заготовки, как, например, в фазовых пластинках (Рисунок 80с) и клиньях светоделительных призм (Рисунок 85b), либо перпендикулярно ей, например, в лазерных окнах (Рисунок 85a).

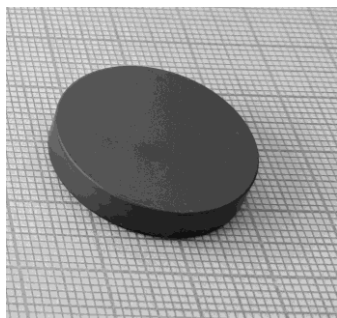


a

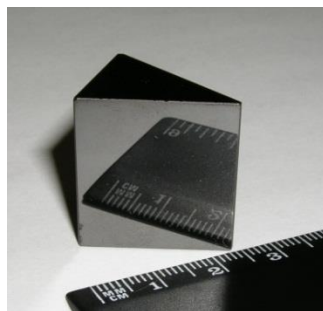


b

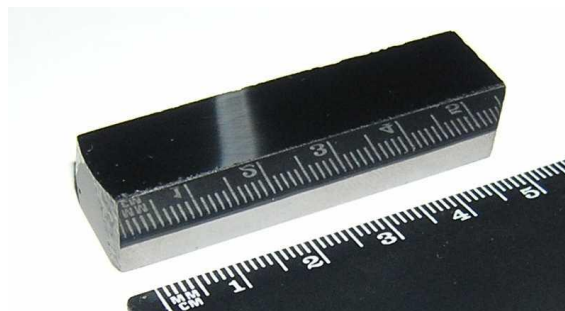
Рисунок 84. Дислокационная структура в плоскости $\{0001\}$ монокристаллического образца из кристалла сульфида кадмия, выращенного в направлении $\langle 1\bar{1}00 \rangle$: а – до деформации, b – после сжатия на 0,2 % в направлении $[0001]$ при температуре 1275 К.



a



b



c

Рисунок 85. CdSe: а – заготовка выходного лазерного окна; b – центральный клин светоделительной призмы; c – заготовка оптического преобразователя частоты. Цена деления сетки на (a) составляет 1 мм.

Однако для использования CdSe в оптических преобразователях частоты (Рисунок 85с), как уже отмечалось, нужен поворот $\langle 0001 \rangle$ на определенный угол (обычно $60\div 70^\circ$) относительно хода луча. Учитывая большую, 35-55 мм, длину заготовок ОПЧ, решение такой задачи с использованием цилиндрических буль

требует увеличения их диаметра до 50-60 мм. Технологически это осуществимо – на Рисунке 86а показаны именно такие монокристаллы CdSe. Но раскрой слитков под заготовки, схематично показанный на вставке, оказывается нерациональным. Поэтому для этой цели больше подходят кристаллы в форме ориентированных пластин и лент (Рисунок 86b), возможные варианты ориентации которых при выращивании приведены на Рисунке 86с, где направление движения фронта кристаллизации указано стрелкой. Соответственно, плоскость, обозначенная «1», может иметь только призматические ориентации – $\{11\bar{2}0\}$ или $\{10\bar{1}0\}$, а для боковых сторон пластин возможна базисная, то есть одна из них, либо «2», либо «3» (в зависимости от ориентации затравки), будет $\{0001\}$. Фотография монокристаллической пластины CdSe на Рисунке 86b соответствует варианту, когда «3» совпадает с $\{0001\}$, что хорошо видно по сколу $\{10\bar{1}0\}$, характерные «ступеньки» на котором указывают направление $\langle 0001 \rangle$. ($\{11\bar{2}0\}$ и $\{10\bar{1}0\}$ являются практически равновероятными плоскостями спайности кристаллов как сульфида, так и селенида кадмия).

Электрические и оптические свойства высокочистых CdS и CdSe определяются, главным образом, уровнем отклонения собственного состава от стехиометрии, который при выращивании из расплава стремится к избытку кадмия (см. главу 2). Обогащенные Cd кристаллы имеют низкое, < 1 Ом·см, удельное сопротивление и высокий коэффициент поглощения ИК излучения ($> 5,0$ см⁻¹ на длине волны 10,6 мкм) за счет вклада свободных носителей, что хорошо иллюстрируется спектром пропускания на Рисунке 87. Избыток кадмия также приводит к образованию пор в кристаллах (Рисунок 19с) за счет захвата паровых пузырьков из расплава, как это было показано ранее в главе 3.

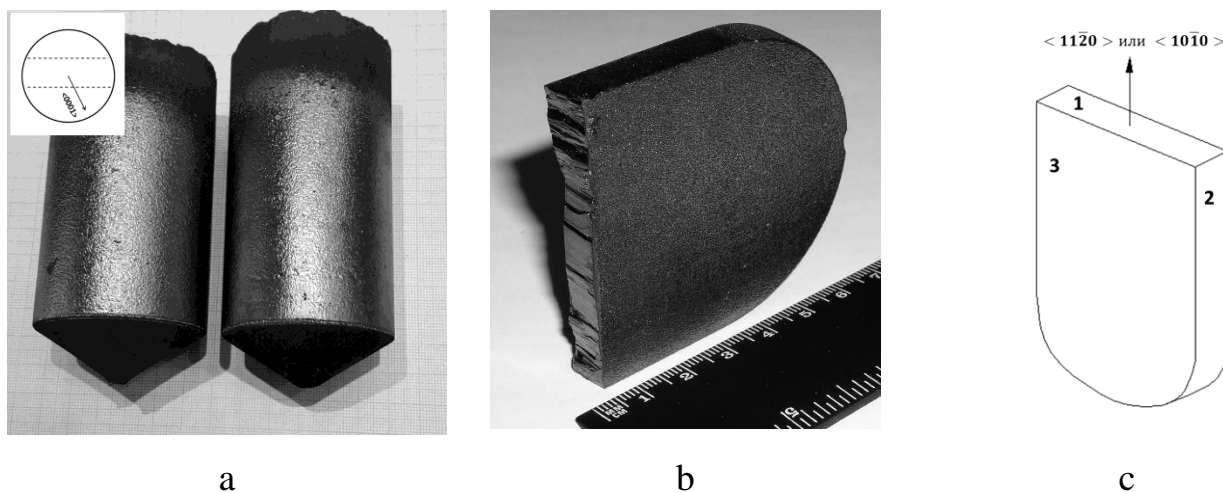


Рисунок 86. а – цилиндрические монокристаллы CdSe \varnothing 56 мм, на вставке – примерная схема раскроя под заготовки ОПЧ; б - монокристаллическая пластина CdSe, сколотая по $\{10\bar{1}0\}$, ось $\langle 0001 \rangle$ перпендикулярна широкой стороне кристалла; с – технологически возможные варианты ориентации монокристаллических лент и пластин CdS и CdSe – сторона «1» может быть только призматической – $\{11\bar{2}0\}$ или $\{10\bar{1}0\}$, а либо «2», либо «3» – $\{0001\}$.

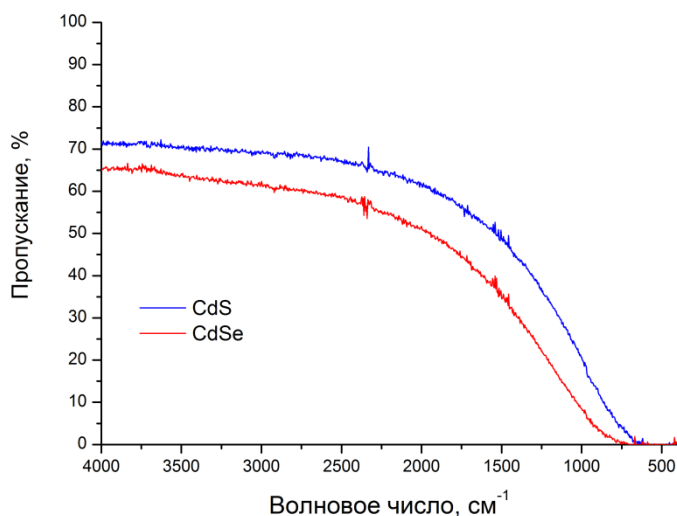


Рисунок 87. Спектры пропускания ИК излучения полированными образцами низкоомных кристаллов CdS и CdSe при $T \approx 300$ К. Толщина пластинок 5 мм.

Применение вертикальной зонной плавки под давлением инертного газа, как и в случае других II-VI соединений, позволяет управлять собственным составом, и, при приведении его к стехиометрии, результируется в получении малопо-

ристых кристаллов, имеющих высокое ($> 1 \cdot 10^{11}$ Ом·см) удельное сопротивление и низкое поглощение ИК излучения. Коэффициенты поглощения на длине волны 10,6 мкм, измеренные на лазерном калориметре как в [226], составляют $\leq 7 \cdot 10^{-3}$ см $^{-1}$ (CdS) и $\leq 1 \cdot 10^{-3}$ см $^{-1}$ (CdSe) с учетом вклада двух полированных поверхностей. Обеспечивается также и высокое пропускание в инфракрасном диапазоне, что хорошо видно на спектрах Рисунков 55 (CdSe) и 88 (CdS). Сравнение светопропускания этих кристаллов в видимом диапазоне показано на Рисунке 89.

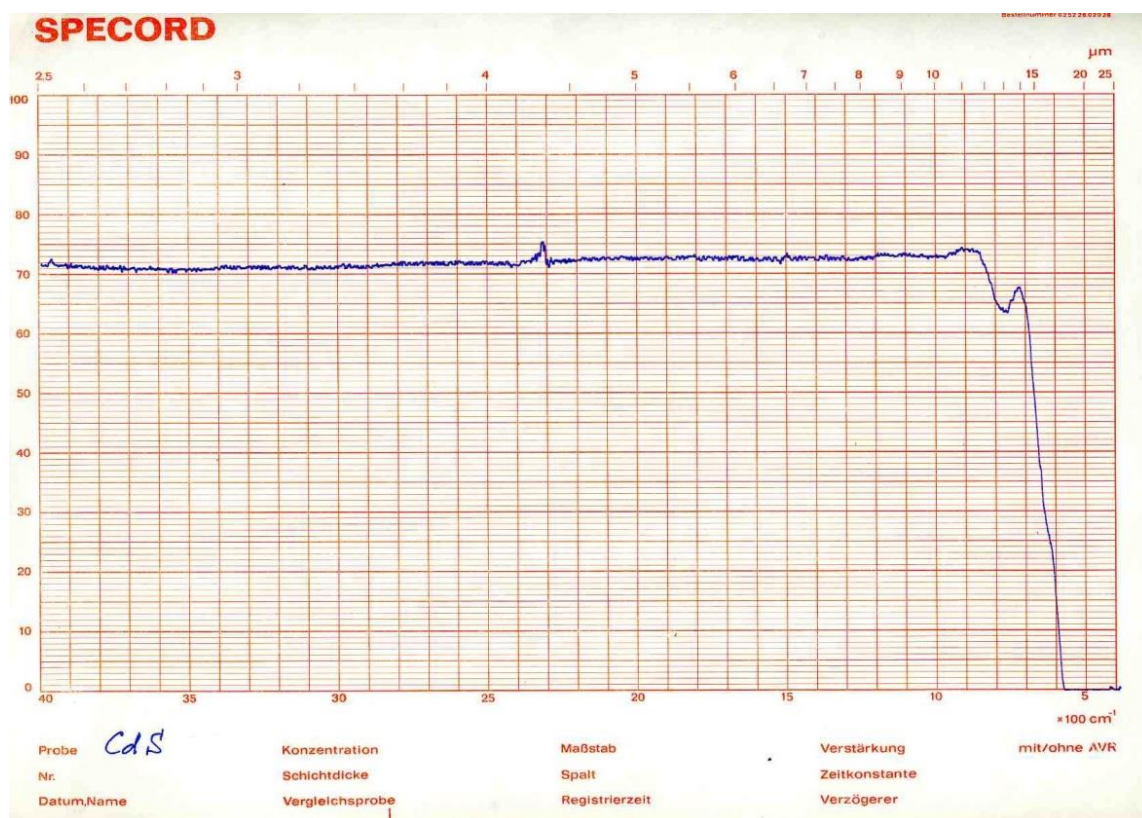


Рисунок 88. Спектр пропускания ИК излучения полированным образцом CdS толщиной 5,2 мм при комнатной температуре.

Как и в случае кристаллов II-VI соединений, устойчивых в кубической модификации, методы выращивания из расплава предоставляют широкие возможности легирования кристаллов сульфида и селенида кадмия. Однако для практических применений используется, в основном, введение донорных примесей для получения кристаллов с низким удельным сопротивлением, изделия из которых

применяются, например, в фоточувствительных сенсорах [396]. Для подобных целей используются как були, автолегированные кадмием, что обеспечивает удельное сопротивление $\approx 0,5-0,8$ Ом·см (Рисунок 90с), так и кристаллы с добавками In (Рисунок 90а), Ga, Al с удельным сопротивлением $\approx 0,1$ Ом·см.

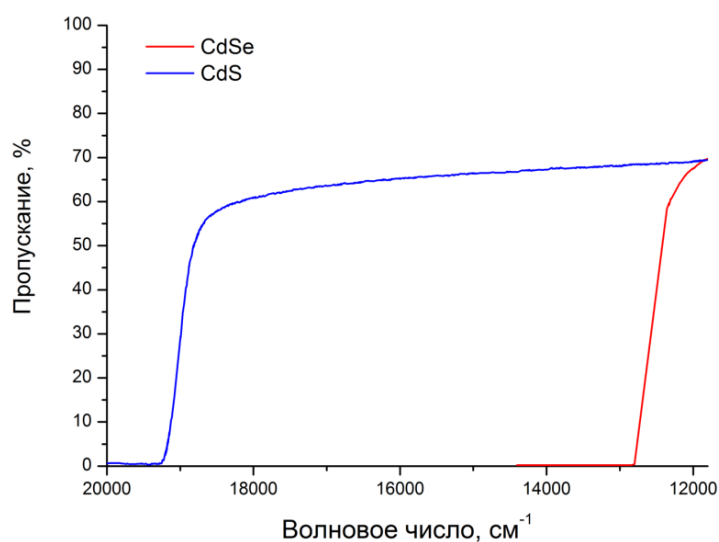
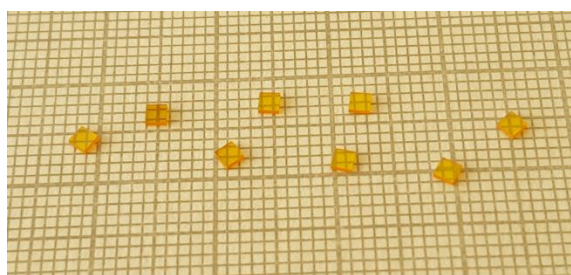
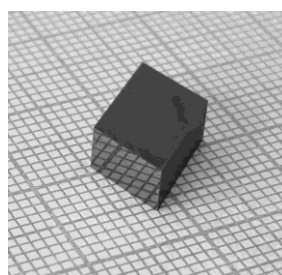


Рисунок 89. Спектры светопропускания CdS и CdSe в видимом диапазоне при комнатной температуре. Толщина полированных образцов 5,0 мм.



а



b



с

Рисунок 90. а – твердотельные элементы сенсоров из CdS:In ($[In] 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$); b – насыщаемый абсорбер из CdSe:Cr в виде пластинки Брюстера ($[Cr] 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$); c – подложки из низкоомного CdSe, автолегированного кадмием ($[Cd] 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Цена деления сетки на (a) и (b) составляет 1 мм.

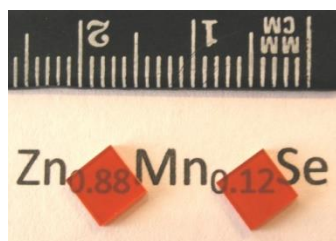
Относительно новое применение селенида кадмия, легированного хромом, - пассивные модуляторы лазеров ближнего ИК диапазона [274], которые, как и в случае ZnSe:Cr и ZnS:Cr (см. раздел 5.3.1), удобно изготавливать из кристаллов, выращенных из расплава. Такие элементы из CdSe:Cr обычно срезаны под углом Брюстера (Рисунок 90b).

Выращивание сильнолегированных кристаллов, а также твердых растворов на основе халькогенидов кадмия рассматривается ниже, в разделе 5.3.5 данной главы.

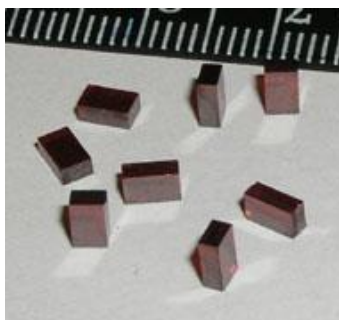
5.3.5. Смешанные кристаллы II-VI соединений

Халькогениды цинка и кадмия образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов (ТР). Для диаграмм состояния «температура-состав» квазибинарных систем $A^{II}B^{VI} - A^{II}B^{VI}$, в которых компоненты устойчивы при обычных условиях в разных структурных модификациях, например, ZnSe ($F\bar{4}3m$) – CdSe ($P6_3mc$), характерны двухфазные области в субсолидусной части [176, 236, 351]. Твердые растворы также образуются и в ряде систем типа $A^{II}B^{VI} - MeB^{VI}$, где Me – другие металлы, причем области существования ТР могут быть широкими (в частности, в системах $\text{ZnSe} - \text{MnSe}$ [351] и $\text{CdTe} - \text{MnTe}$ [176]). Методы выращивания из расплава позволяют изготавливать кристаллы различных ТР, например, $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [397], $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [241], $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ [398]. В системе $\text{CdS} - \text{CdSe}$, где оба соединения устойчивы в гексагональной структуре, возможно получение монокристаллов. Твердые растворы в системах $A^{II}B^{VI} - A^{II}B^{VI}$ варизонные, что позволяет плавно варьировать свойства кристаллов, определяемые зонной структурой, при изменении состава.

В ходе выполнения данной работы были выращены монокристаллы некоторых ТР в исследовательских целях: $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$, $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ (Рисунок 91) и другие.



a



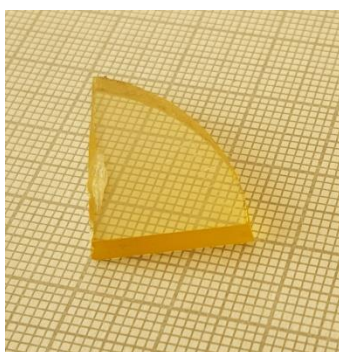
b



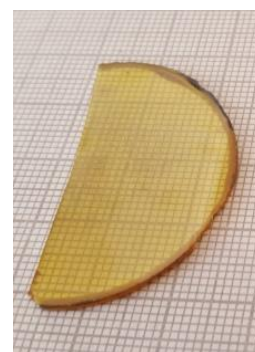
c



d



e



f

Рисунок 91. Кристаллы и образцы твердых растворов на основе II-VI соединений: a – $\text{Zn}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{Se}$; b – $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Se}$; c – $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{S}$, кристалл сколот по (110); d – $\text{ZnSe}_{0.9}\text{S}_{0.1}:\text{Ni}$; e – $\text{Zn}_{0.977}\text{Mn}_{0.003}\text{S}$; f – $\text{Zn}_{0.93}\text{Be}_{0.07}\text{Se}$. Цена деления сетки на (e), (f) составляет 1 мм.

С точки зрения практического применения, основной интерес представляют кристаллы селенотеллурида цинка $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ и теллурида цинка-кадмия (CZT) $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, используемые, как показано в разделе 5.1, в твердотельных элементах сцинтилляционных ($\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$) и полупроводниковых ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$) детекторов ионизирующих излучений.

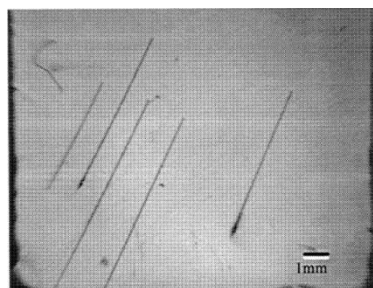
Сцинтилляционный селенотеллурид цинка содержит относительно небольшую добавку теллура, обычно 0,2-0,5 %. Поэтому о выращивании буль $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ из расплава и их основных характеристиках рассказано в разделе 5.3.1, при рассмотрении легированных кристаллов селенида цинка.

Теллурид цинка-кадмия, технологически сложный для выращивания кристаллов материал, считающийся перспективным для ПДИИ и уже применяемый в

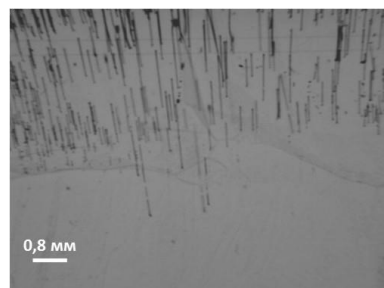
таких приборах (чаще всего с составом $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$), а также в некоторых элементах полупроводниковой оптики, заслуживает отдельного рассмотрения.

В разделе 5.1 было показано, что получение монокристаллов CZT из расплава не осуществляется, а развитие технологии идет по пути увеличения массы крупноблочных слитков (до 25 кг, Рисунок 57). Это позволяет выбирать внутри полисинтетически сдвойникованных доменов практически монокристаллические участки (прослойки) для изготовления ПДИИ, размеры отдельных элементов которых в большинстве случаев не превышают $10 \times 10 \times 10$ мм [241, 355].

Другой проблемой расплавной технологии CZT является наличие крупных включений, образованных захваченными из расплава жидкими пузырьками теллура. Процесс формирования пузырей, их захвата и распределения аналогичен рассмотренному в главе 3 для паровых пузырьков компонентов в селенидах и сульфидах цинка и кадмия. Однако содержание включений Te в CZT может быть выше, до $8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$ [243], и они чаще формируют протяженные каналы, заполненные теллуром. Типичный вид таких включений показан на снимках, полученных с помощью просвечивающей ИК микроскопии (Рисунок 92).



а



b

Рисунок 92. Протяженные каналы включений теллура в кристаллах $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$, выращенных вертикальным методом Бриджмена под давлением аргона: а – наш образец; b – образец, изготовленный компанией “Digirad”, США.

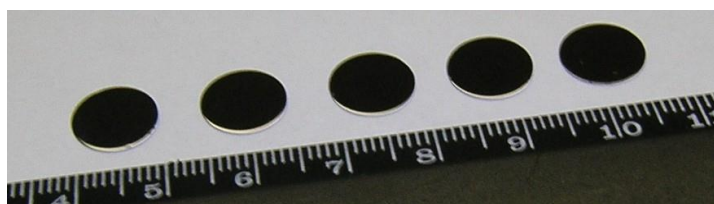
Как и бинарные халькогениды, являющиеся компонентами CZT (CdTe и ZnTe), теллурид цинка-кадмия может быть получен с *n*- и *p*-типом проводимости путем автолегирования Zn и/или Cd (донорные примеси) или теллуром (акцеп-

торная примесь). Отклонения состава от стехиометрии, как и в случае других II-VI соединений, приводят к снижению удельного сопротивления кристаллов и росту поглощения на свободных носителях.

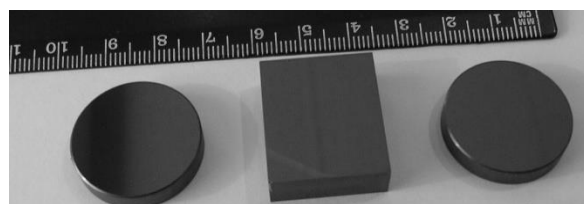
Учитывая все эти трудности, можно предполагать, что использование результатов исследований, представленных в главах 2 и 3, в частности, применение вертикальной зонной плавки под давлением инертного газа, будет иметь определенные преимущества при выращивании кристаллов CZT для ПДИИ и оптических применений. Действительно, приведение собственного состава к стехиометрии позволяет получать слитки с высоким ($\geq 1 \cdot 10^{10}$ Ом·см) удельным сопротивлением и низким поглощением ИК излучения на свободных носителях.

Основные оптические применения CZT – это широкополосные нейтральные фильтры видимого и инфракрасного диапазонов (Рисунок 93а) и, при легировании железом, пассивные модуляторы лазеров ближней ИК области спектра (Рисунок 93b).

При изготовлении фильтров используется варизонность CZT, позволяющая сдвигать положение коротковолнового края области пропускания изделия при изменении содержания цинка в кристалле.



a



b

Рисунок 93. а – оптические фильтры из $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ с коротковолновым краем области пропускания 825 нм (спектры показаны на Рисунке 79); б – заготовки пассивных модуляторов из кристаллов $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te:Fe}$

Зонная плавка позволяет регулировать собственный состав CZT с большой точностью. Например, на Рисунке 79с показаны спектры светопропускания образцов $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ из трех разных кристаллов. Положение фундаментального края поглощения совпадает в пределах погрешности спектрофотометрических измерений, составляющей в данном режиме съемки ± 2 нм ($\pm 3,7 \cdot 10^{-3}$ эВ), что со-

ответствует отклонению содержания цинка от заданного в $\pm 0,3 \%$. (В большинстве методов выращивания CZT из расплава допустимыми считаются отклонения до 2%).

При выпуклом фронте кристаллизации приведение состава к стехиометрии зонной плавкой приводит к снижению содержания включений теллура; многочисленные протяженные каналы в основном исчезают (Рисунок 94), хотя отдельные включения такого типа, длиной до 10 мм, остаются (Рисунок 95).

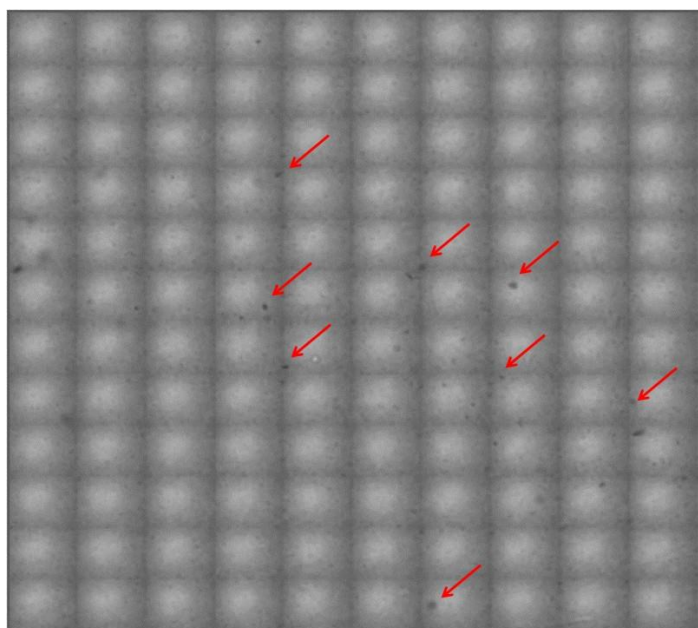


Рисунок 94. Результаты просвечивающей ИК микроскопии образца $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$, выращенного вертикальной зонной плавкой под давлением аргона. Площадь карты микрофотографий $\approx 5 \times 5 \text{ мм}^2$. Некоторые включения Te отмечены стрелками.

Плотность включений существенно снижается. По данным [243], в кристаллах CZT, выращенных методом Бриджмена, она может достигать $1 \cdot 10^3 - 8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$. В наших кристаллах, полученных этим методом, не отмечалось значений выше $3 \cdot 10^2 \text{ см}^{-3}$, а при зонной плавке с выпуклым фронтом кристаллизации среднее содержание включений $\approx 40\text{-}50 \text{ см}^{-3}$ (без учета отдельных протяженных каналов). Диаметры включений с формой, близкой к сферической, как и в случае пор в сульфидах и селенидах цинка и кадмия (см. главу 3), зависят от скорости движе-

ния тигля. В технологическом интервале скоростей они составляют $20 \div 140$ мкм, что, для сравнения, сопоставимо с максимальными линейными размерами пор в кристаллах ZnSe, выращенных в близких скоростных режимах (Рисунок 28 в главе 3).

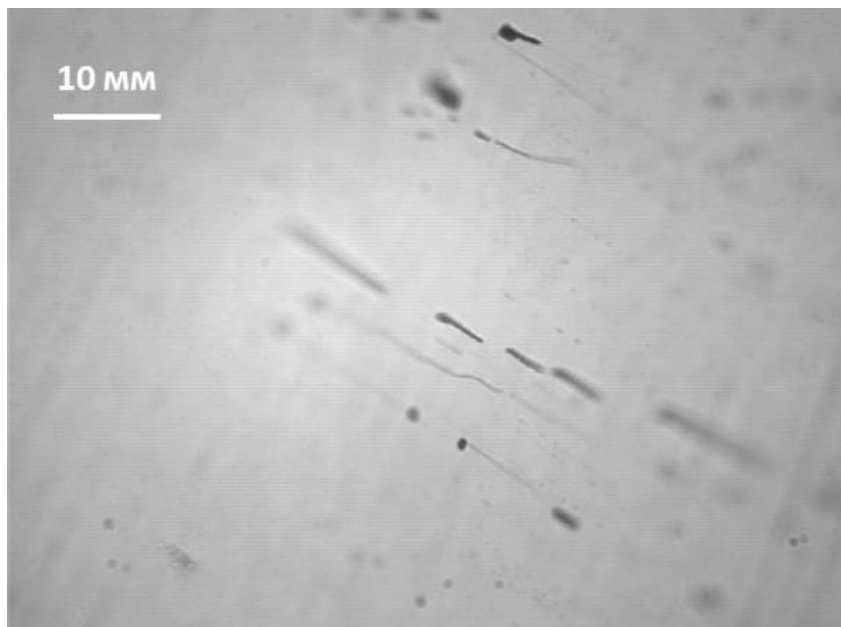


Рисунок 95. Просвечивающая ИК микроскопия образца $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, выращенного вертикальной зонной плавкой под давлением аргона. Представлен участок с отдельными крупными, до 10 мм длиной, вытянутыми включениями теллура.

Как было показано в главе 2 (раздел 2.3.1), высокое содержание включений теллура в булях CZT, выращенных методом Бриджмена, приводит к тому, что экспериментальные данные по концентрации Te не совпадают с расчетом состава, что хорошо видно на Рисунке 10. При использовании зонной плавки таких значительных отклонений не наблюдается – этот метод позволяет получать кристаллы $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, более однородные по составу, что иллюстрируется результатами микрорентгеноспектрального анализа, представленными на Рисунке 96. Рентгеноспектральный микроанализ выполнен А. Н. Некрасовым (ИЭМ РАН) на цифровом электронном сканирующем микроскопе VEGA TS 5130MM, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором с полупроводниковым

Si(Li) детектором INCA Energy. Расчеты результатов осуществляли с помощью программы INCA Energy 200.

На графиках (a), (c) и (d) Рисунка 96 представлены аксиальные распределения компонентов в кристаллах CZT с различными заданными составами. На 96b показано радиальное распределение Zn, Cd и Te в средней части слитка, осевое распределение в котором – на 96a.

Из этих данных видно, что при небольшом содержании цинка в CZT, $\approx 10\%$ (ат.), состав слитков практически совпадает с заданным на большей части их длины ($\approx 70\%$), осевое распределение компонентов однородно в пределах расчетной погрешности анализа, определенной программным обеспечением INCA Energy 200 (Рисунок 96a). То же можно сказать и о радиальном распределении (рисунок 96b). С ростом концентрации цинка возрастает и разброс данных (Рисунок 96c и 96d). Можно отметить, что в ИК оптике и ПДИИ применяется, в основном, $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$.

Фундаментальному краю поглощения кристаллического теллура спектрально соответствует длина волны ≈ 3 мкм [399]. В области прозрачности величина пропускания ИК излучения варьируется от 10 до 20 % в зависимости от ориентации, при этом Te имеет высокие коэффициент поглощения – от 4 до 10 см^{-1} . (Максимальное пропускание и минимальное поглощение наблюдается в направлении, перпендикулярном оси $\langle 0001 \rangle$ [399]). Кроме того, теллур имеет высокие коэффициенты преломления: 4,8 (обыкновенный) и 6,2 (необыкновенный) на длине волны 10,6 мкм. Соответственно, можно ожидать, что, при высокой плотности включений теллура, пропускание CZT в ИК диапазоне будет снижаться. Это и наблюдается экспериментально. На Рисунке 97 представлен спектр образца $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ из кристалла, выращенного методом Бриджмена под давлением. Для сравнения показаны спектры нелегированного $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ и легированного железом $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$, полученных вертикальной зонной плавкой в атмосфере аргона. При высоком содержании включений, то есть у CZT, полученного по Бриджмену, пропускание существенно ниже.

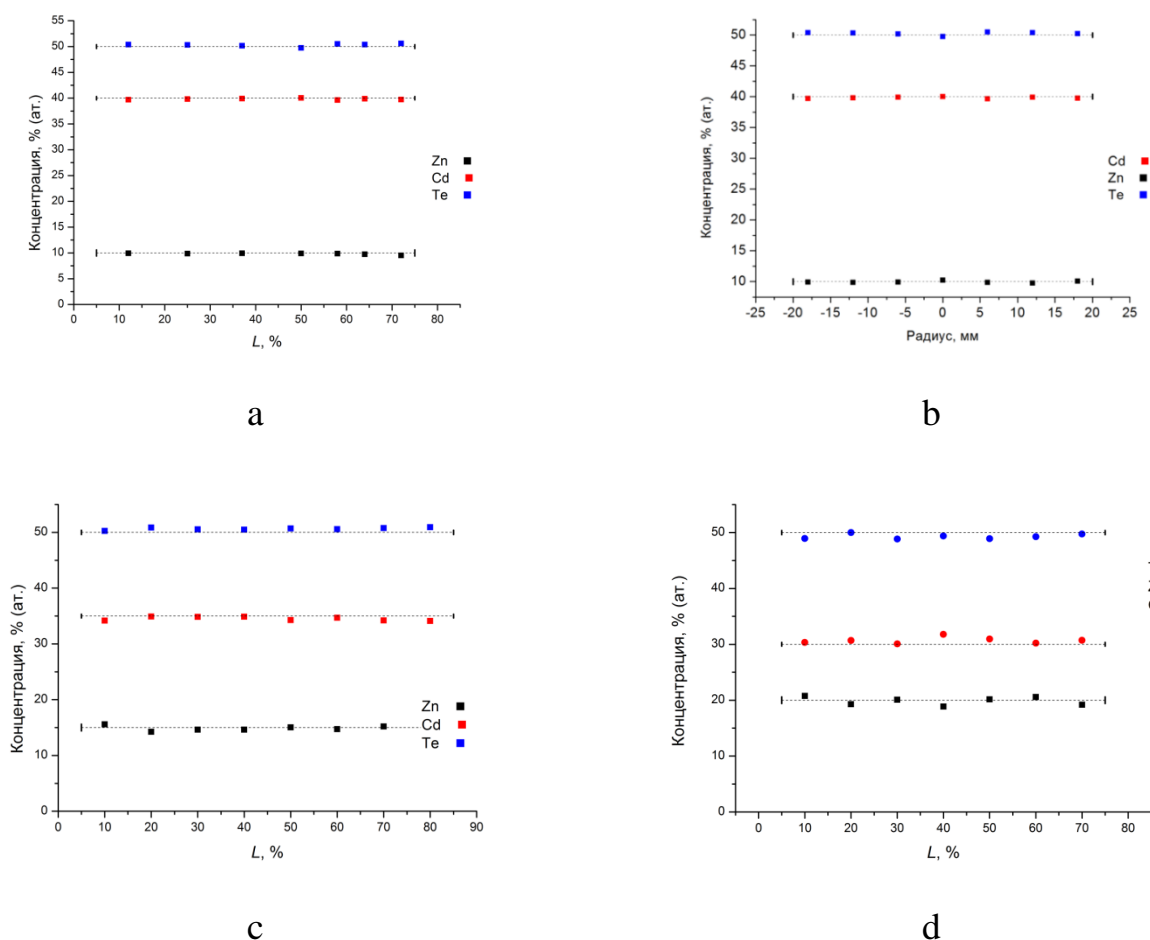


Рисунок 96. Осевое (а, с-d) и радиальное (b) распределение Zn, Cd и Te в кристаллах CZT по данным энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа. L – расстояние по длине кристалла в направлении движения фронта. Точками показаны экспериментальные данные, пунктирными линиями – заданные концентрации компонентов. Маркерами по концам пунктирных линий отмечено усредненное по 5 измерениям в каждой точке среднеквадратичное отклонение. Микроанализ выполнен А. Н. Некрасовым в ИЭМ РАН.

Таким образом, выращивание CZT вертикальной зонной плавкой под давлением инертного газа позволяет изготавливать кристаллы оптического качества, пригодные как для фильтрующих и проходных элементов, так и для пассивных модуляторов добротности лазерных резонаторов (при соответствующем легировании).

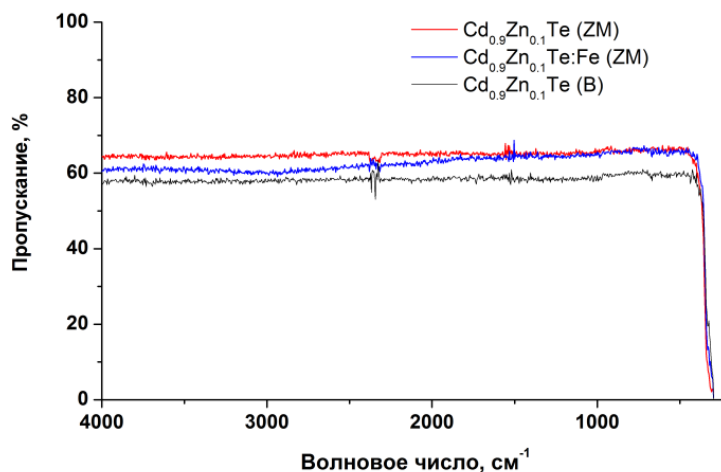


Рисунок 97. Спектры пропускания ИК излучения полированными образцами $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ и $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te:Fe}$ ($[\text{Fe}] 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) при $T \approx 300 \text{ К}$. Толщина образцов 3 мм. (ZM) – пластинки из кристаллов, выращенных вертикальной зонной плавкой; (B) – из слитка, полученного методом Бриджмена под давлением Ag.

При выращивании CZT с небольшим, до $\approx 10 \%$ (ат.), содержанием цинка возможно получение безблочных кристаллов, что иллюстрируется Рисунок 98, на фотографиях которого показаны сколы по $\{110\}$ в кристаллах $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$. Однако, как и в случае других расплавных технологий, такие слитки полисинтетически сдвойникованы. (Под безблочными понимаются булы, в которых не обнаруживаются границы с углом разориентировки заметно превышающим 1 угловую минуту). При этом такие кристаллы достаточно низкодефектны. Плотность ямок, выявленных селективным химическим травлением в подогретых до 315-330 К растворах $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{AgNO}_3$, в большинстве случаев $\leq 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Избирательное травление позволяет выявить также и границы двойников, легко обнаруживаемые по развороту ямок травления. На Рисунке 99a,b показаны дислокационные ямки на образцах $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, изготовленных с небольшим наклоном относительно (111). Виден поворот ямок при переходе через двойниковые границы, которые, также, как и в ZnSe , ZnS , CdTe , представляют собой дефекты упаковки в кубической $F\bar{4}3m$ структуре. Они атомно-когерентны и не обладают особыми оп-

тическими или электрическими свойствами в высокочистых кристаллах, то есть при отсутствии примесного декорирования. Сами же двойники, благодаря повороту прослоек на 60° , можно наблюдать визуально по изменению отражения шлифованных поверхностей, ориентированных в плоскостях $\{100\}$ и $(1\bar{1}0)$ (Рисунок 99с). Плотность двойниковых прослоек в CZT обычно от 2-3 до 10 см^{-1} .

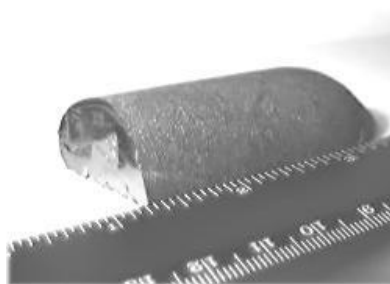
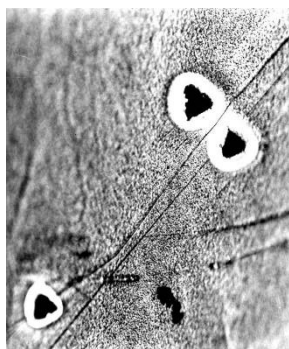
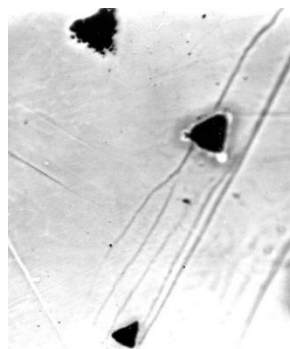


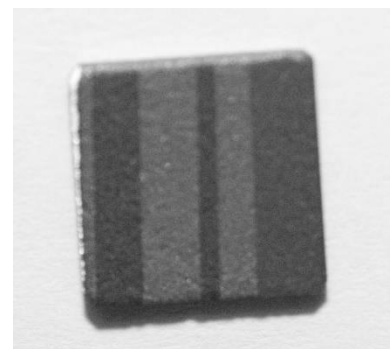
Рисунок 98. Безблочные полисинтетически сдвойникованные кристаллы $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$



а



б



с

Рисунок 99. а, б – ямки травления на образцах $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, изготовленных с небольшим наклоном относительно (111) , в местах перехода через границы двойников; с – двойники в шлифованной пластинке $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ $10\times 10\text{ мм}$, вырезанной по (100) , фотография получена с помощью оптической микроскопии в отраженном свете.

Для кристаллов $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ была исследована субструктура методом сканирующей рентгеновской топографии, чувствительным к разориентации субзерен

(измерения выполнены в лаборатории структурного анализа ИФТТ РАН). Образцы, вырезанные из кристаллов с плотностью ямок травления на уровне $1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$, вращали с угловой скоростью ω , а пленка, помещенная перед детектором перпендикулярно дифрагированному лучу, вращалась со скоростью 2ω . На Рисунке 100, где представлены топограммы образца $7 \times 6,5 \text{ мм}$ целиком (а) и со щелью $0,25 \text{ мм}$ (b), угловая шкала показана в горизонтальном направлении, перпендикулярно оси вращения.

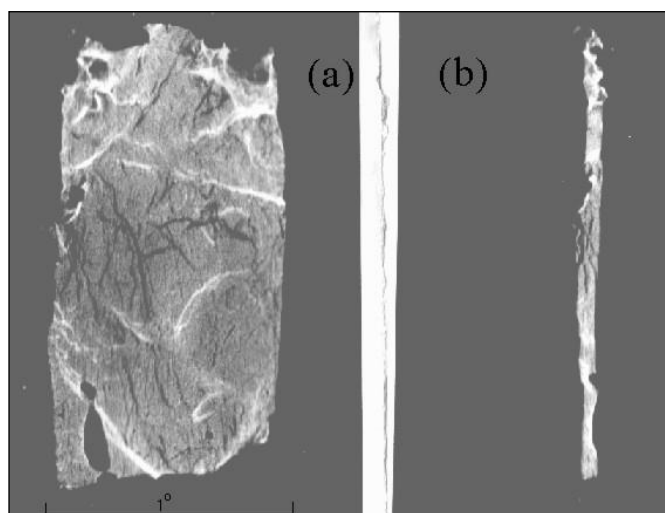


Рисунок 100. Топограммы образца $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$: а - $7 \times 6,5 \text{ мм}$, b – со щелью $0,25 \text{ мм}$. CuK_{α} ($50 \times 5 \text{ мкм}$), отражение (220). Измерения выполнены в лаборатории структурного анализа ИФТТ РАН.

Метод позволяет фиксировать отражения от всех субблоков с разориентацией, меньшей чем интервал сканирования, который составлял 2-3 градуса. Из полученных данных можно сделать вывод, что все обнаруженные границы – малоугловые, с разориентировкой $0,05 - 0,1$ град.

Результаты, полученные с помощью рентгеновской топографии, подтверждаются также при съемке кривых качания. Пример кривой для образца, ориентированного по (110), показан на Рисунке 101.

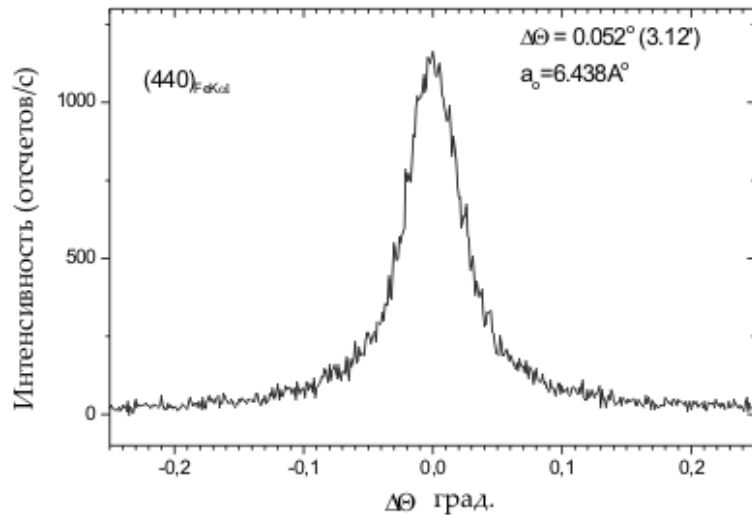


Рисунок 101. Кривая качания образца $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ $7 \times 6,5$ мм, ориентированного по (110). Измерения выполнены в лаборатории структурного анализа ИФТТ РАН.

В научной литературе часто отмечается корреляция электрофизических свойств CZT с характеристиками полупроводниковых детекторов ионизирующих излучений, изготовленных из этих кристаллов (обычно применяется $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$). По мнению многих авторов, например, [310], высокое ($\geq 1 \cdot 10^{10}$ Ом·см) удельное сопротивление, хорошая подвижность (μ) носителей заряда и длительное время их жизни (τ) CZT гарантируют высокое разрешение ПДИИ. Однако на практике это не всегда так и более надежным методом является непосредственное измерение энергетического разрешения для источников ионизирующих излучений в широком диапазоне энергий.

Для оценки качества кристаллов CZT по их детекторным характеристикам принято использовать энергетическое разрешение планарных поверхностно-барьерных детекторов [400]. (Пикселированные детекторы, для которых, с применением специальных алгоритмов очистки спектров, можно получить разрешение приблизительно в 3 раза лучше [310], для характеристики CZT не применяются из-за большого разнообразия конструкций и программного обеспечения [400]). Поскольку разрешение ПДИИ на CZT часто падает с понижением энергии ионизирующего излучения, измерения проводят по энергетическим спектрам, полу-

ченным от низкоэнергетических источников гамма-излучения ^{241}Am (59,5 кэВ) и ^{57}Co (122 кэВ). Для ПДИИ с высоким разрешением указывают его также для ^{137}Cs (662 кэВ). За величину энергетического разрешения принимают полную ширину на полувысоте соответствующего пика в спектре (FWHM), обычно выраженную в процентах от энергии излучения источника (иногда FWHM указывают в эВ). Принятые для CZT классификации качества планарных детекторов [400] представлены в Таблице 18.

Таблица 18.

Градации качества планарных детекторов на основе CZT по данным [400]

Градация	γ -источник	FWHM, %	FWHM, кэВ
Чувствительный счетчик	^{241}Am (59,5 кэВ)	25	15
Дискриминатор	^{241}Am (59,5 кэВ)	15	9
	^{57}Co (122 кэВ)	6	8
Чувствительный дискриминатор	^{241}Am (59,5 кэВ)	10	6
	^{57}Co (122 кэВ)	6	8
Спектрометр	^{241}Am (59,5 кэВ)	10	6
	^{57}Co (122 кэВ)	6	8
	^{137}Cs (662 кэВ)	3	20

Качество даже конструктивно простых планарных ПДИИ (Рисунок 102), изготовленных из одной заготовки CZT, может отличаться, так как зависит не только от свойств материала, но и от соблюдения требований остальных технологических стадий процесса изготовления детектора. К ним относятся механическая и химическая (или химико-механическая) полировка, химическая пассивация поверхности, напыление контактов (обычно используют пары Au/Al или Au/Au) и пайка выводов к контактам (или изготовление ответных прижимных контактов).

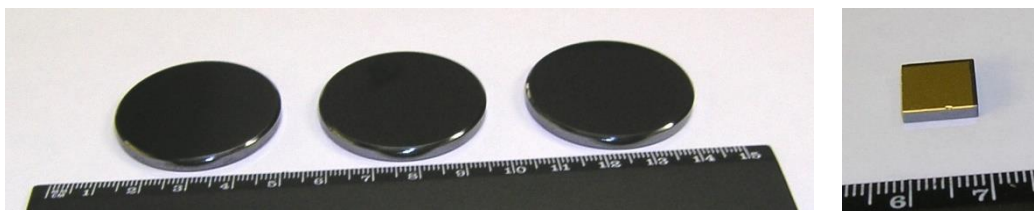


Рисунок 102. Заготовки детекторных элементов из кристалла $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ (слева) и планарный детектор (справа) с контактами Au/Au (напыление золота выполнено А. М. Ионовым в ИФТТ РАН)

На Рисунке 103 представлены энергетические спектры двух планарных ПДИИ, изготовленных из кристаллов $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$, выращенных зонной плавкой. Напыление контактов Au/Au выполнено А. М. Ионовым в ИФТТ РАН. Спектры сняты С.П. Весновским с сотрудниками в ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» и ОАО «ВНИИЭФ-Конверсия».

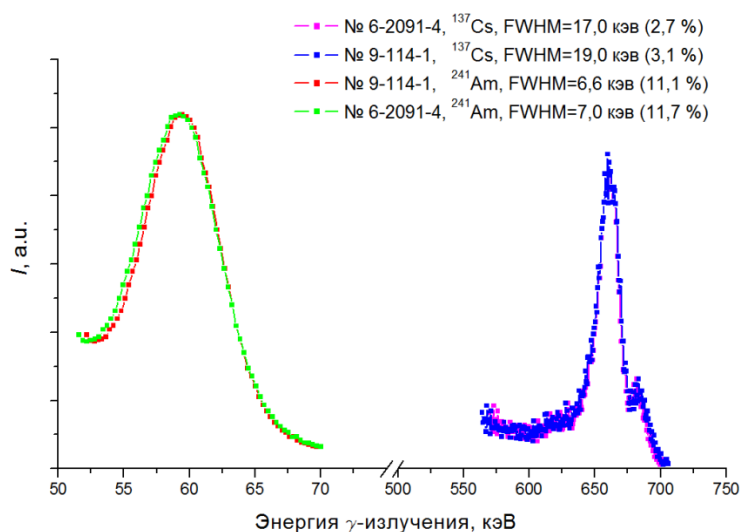


Рисунок 103. Энергетические спектры планарных ПДИИ, изготовленных из кристаллов $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$, выращенных зонной плавкой (I – интенсивность). Напыление контактов Au/Au выполнено А. М. Ионовым в ИФТТ РАН. Спектры сняты в ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» и ОАО «ВНИИЭФ-Конверсия» С.П. Весновским с сотрудниками.

Энергетическое разрешение ПДИИ из кристаллов $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$, выращенных зонной плавкой, $\approx 3\%$ для гамма-излучения с энергией 662 кэВ и $11\div 12\%$ для 59,5

кЭВ. Это близко к требованиям, предъявляемым к CZT спектрометрического качества (см. Таблицу 18).

5.4. Получение кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в условиях микрогравитации

Космический полет предоставляет уникальные условия для роста кристаллов. Этим определяется интерес к выращиванию полупроводников на орбите, поскольку свойства таких материалов сильно зависят от условий получения. Реальные условия полета отличаются от идеальной невесомости – на процесс воздействуют квазистационарные и вибрационные микроускорения, которые влияют, в частности, на распределение состава в объеме кристалла [401-402]. Тем не менее, рост в условиях микрогравитации рассматривается как перспективный вариант получения материалов, для которых в наземных условиях или не удастся изготавливать качественные кристаллы, или их выход очень низкий. К таким соединениям относятся и многие халькогениды металлов. В последние годы проведен ряд исследований, связанных с выращиванием бинарных, например, CdTe , и тройных, например, $\text{CdTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ [403-404] II-VI соединений в космосе. В рамках сотрудничества ИФТТ РАН с Научно-исследовательским институтом стартовых комплексов им. В. П. Бармина (НИИСК) планируется получение GaSe на орбите и уже выполнена часть исследований по наземной отработке процессов. Как уже отмечалось выше, в условиях микрогравитации широко применяется метод движущейся зоны растворителя, позволяющий снизить температуру процесса и энергопотребление ростового оборудования на борту космических аппаратов (КА). Именно с использованием этого способа выращивают CdTe и CZT в космических экспериментах (КЭ).

В данном разделе рассматриваются результаты работ по выращиванию кристаллов $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, выполнявшихся в сотрудничестве ИФТТ РАН, НИИСК и Университета Людвиг-Альберта (Фрайбург, Германия). В НИИ стартовых комплексов для этих целей разработаны автоматизированные печи «Полизон» и «Полизон-2», применявшиеся на беспилотных КА серии «Фотон-М», обеспечиваю-

ших уровень остаточных микроускорений $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ g. В Университете Людвига-Альберта и в ИФТТ РАН (в рамках данной диссертационной работы) независимо разработаны конструкции контейнеров для выращивания кристаллов. Габаритный чертеж ампулы нашей разработки представлен на Рисунке 104, а вид собранной и герметизированной ампулы показан на Рисунке 105.

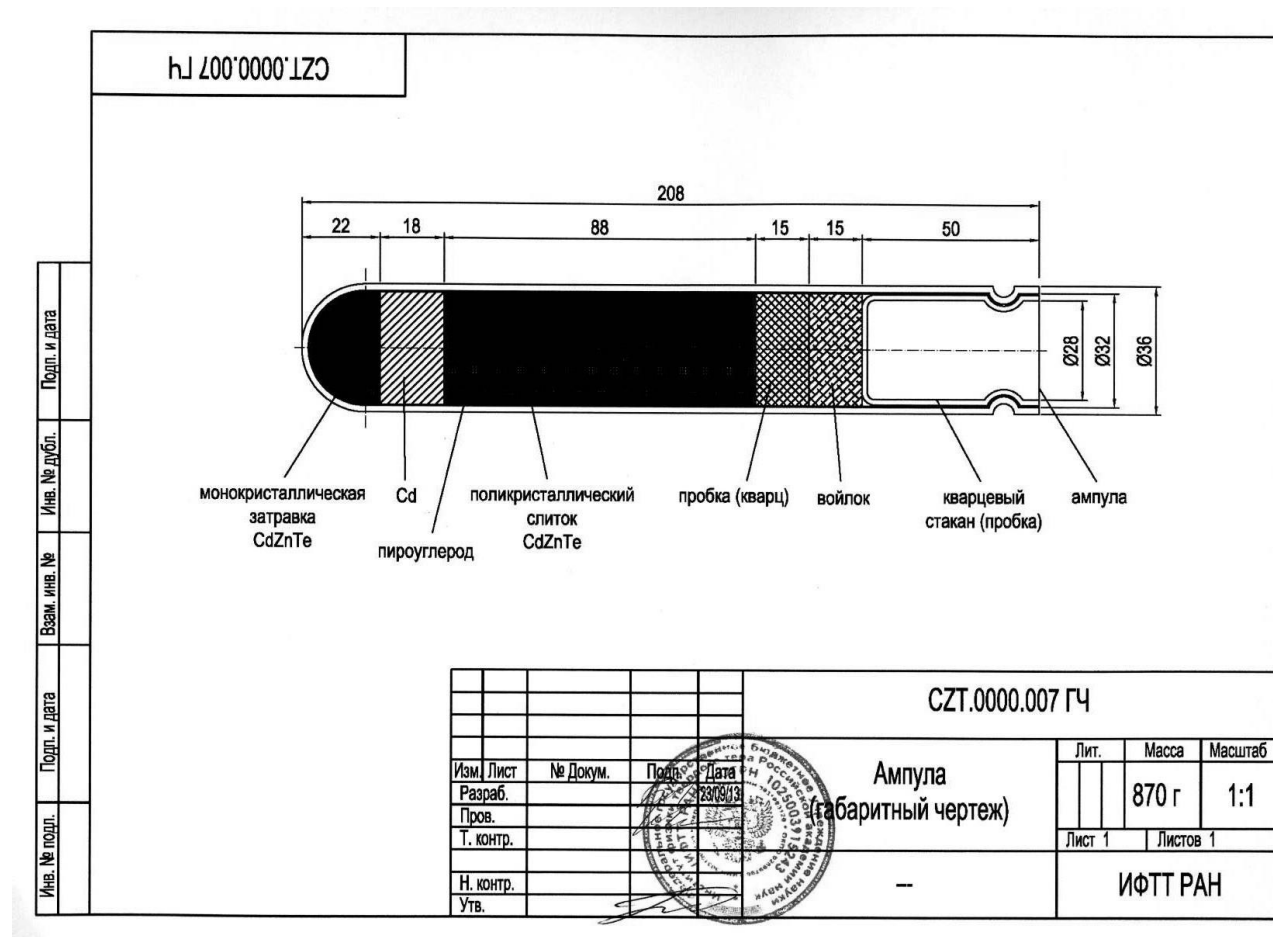


Рисунок 104. Габаритный чертеж ампулы для выращивания кристаллов CZT в условиях микрогравитации.

В ИФТТ РАН разрабатывались ампулы для выращивания CZT как с зоной кадмия, так и с зоной теллура. При этом в качестве затравок использовались ориентированные по $\{110\}$ полисинтетически сдвойникованные кристаллы CZT соответствующего состава ($\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$), выращенные вертикальной зонной плавкой под давлением аргона. Основное отличие контейнеров, разработанных в Университете Людвига-Альберта, состояло в том, что материалом растворителя служил

только теллур, а затравки изготавливали из монокристаллов теллурида кадмия, легированных селеном в концентрации $\approx 2\%$ (ат.). Питающими нагрузками во всех ампулах являлись поликристаллические слитки CZT.



Рисунок 105. Ампула для выращивания кристаллов CZT в условиях КЭ. Показана после сборки и герметизации.

Все контейнеры успешно прошли динамические испытания и наземную отработку КЭ в НИИСК. Проведение ростовых экспериментов планировалось на борту спутника «Фотон-4М». В силу реальных условий, сложившихся в ходе полета КА, был осуществлен только эксперимент с движущейся зоной теллура, в котором рост осуществлялся на монокристаллическую затравку CdTe:Se , ориентированную в плоскости $\{110\}$. Ниже представлена наша часть результатов исследования характеристик выращенного слитка CZT.

На Рисунке 106 показаны фотографии изученных образцов. 106а представляет пластинки, вырезанные в центре кристалла (в продольном сечении); номерами отмечены: 1 – затравочная часть, 2 – собственно выращенный кристалл, 3 – участок, где кристалл переходит в непереплавленную часть питающего слитка. Граница между ними примерно соответствует отметке 50 мм по линейке на фотографии. На 106b показана часть выращенной були (вблизи её периферии), от которой была отрезана пластинка 2 на 106а.

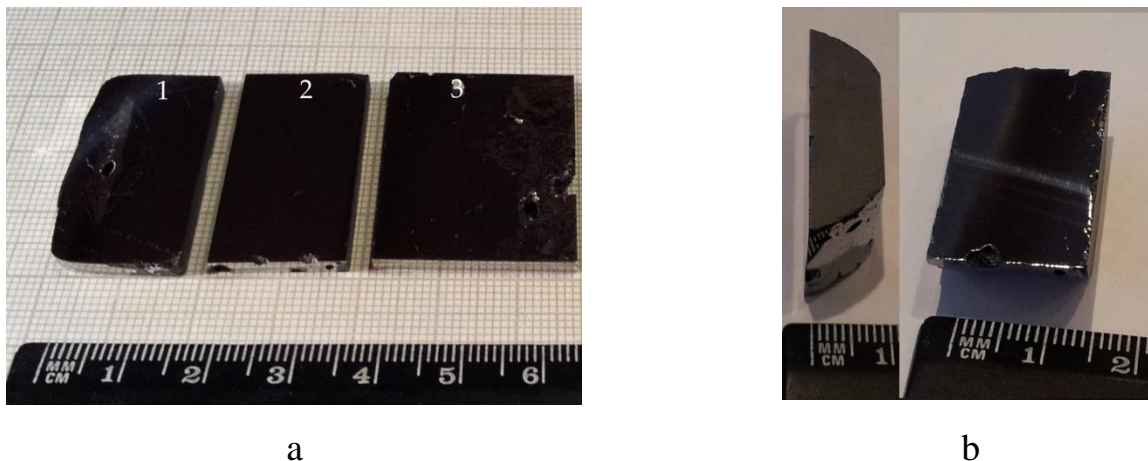


Рисунок 106. Образцы из кристалла CZT, выращенного на борту КА «Фотон-М4»: а - пластинки, вырезанные в центре кристалла (в продольном сечении), 1 – затравочная часть, 2 – собственно выращенный кристалл, 3 – участок, где кристалл переходит в непереплавленную часть питающего слитка; б – часть були, от которой была отрезана пластинка 2 на (а).

Первым шагом в изучении этого кристалла было определение содержания компонентов вдоль оси слитка, а также их радиального распределения энергодисперсионным микрорентгеноспектральным анализом, методика которого описана в разделе 5.3.5 (измерения выполнены А. Н. Некрасовым в ИЭМ РАН). Результаты иллюстрируются графиками на Рисунках 107 и 108, из которых видно, что распределение компонентов достаточно однородное и близкое к заданному. При этом кристалл оказывается легированным селеном из материала затравки.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа подтверждаются порошковыми рентгенограммами (Рисунок 109), образец для съемки которых был взят на высоте 40 мм. Для CZT такого состава параметры решетки в базе данных отсутствуют (по состоянию на 2015 г.), однако экспериментально полученная рентгенограмма совпадает с рассчитанной по программе PowderCell (Рисунок 109b).

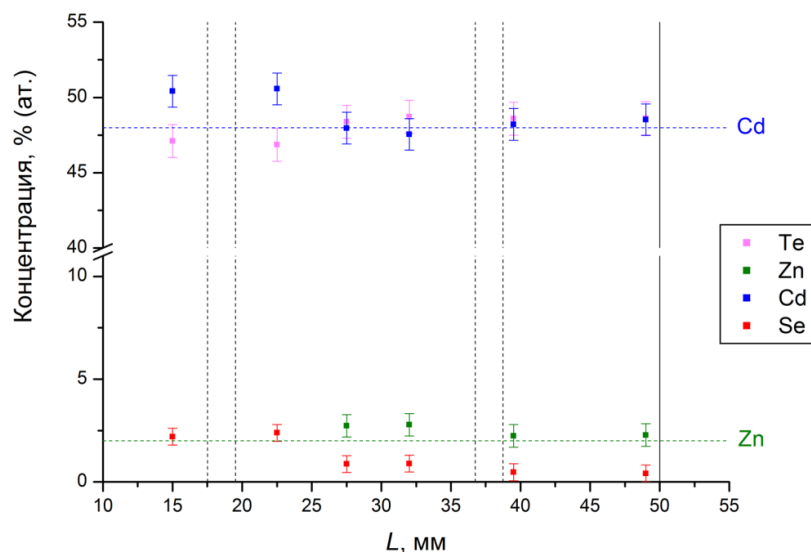


Рисунок 107. Осевое распределение компонентов в кристалле CZT, выращенном на борту КА, по данным энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (измерения выполнены А. Н. Некрасовым в ИЭМ РАН). Вертикальными пунктирными линиями показаны места, где кристалл был разрезан в радиальном направлении (Рисунок 106). Горизонтальными – заданные концентрации цинка и кадмия. Сплошной вертикальной линией отмечено примерное место перехода выращенного кристалла в непереплавленный питающий слиток.

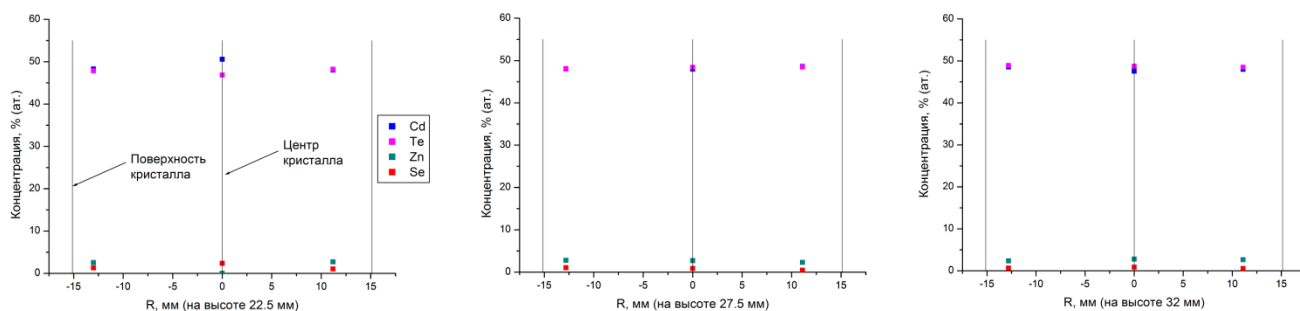


Рисунок 108. Радиальное распределение компонентов в кристалле CZT, выращенном на борту КА, по данным энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (измерения выполнены А. Н. Некрасовым в ИЭМ РАН). R – радиус кристалла.

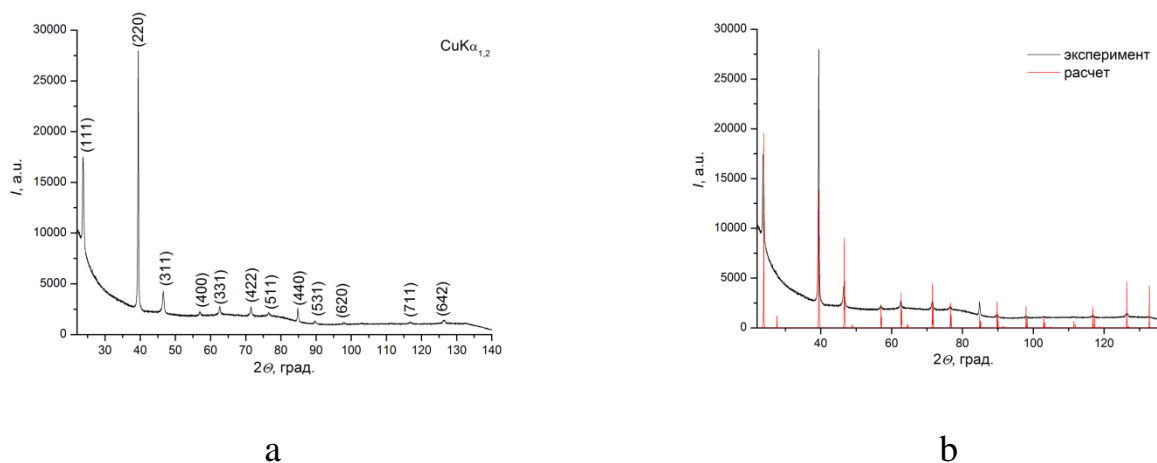


Рисунок 109. Порошковые рентгенограммы кристалла CZT, выращенного в космическом эксперименте. Образец для съемки взят на высоте 40 мм. а – экспериментальная рентгенограмма; б – сравнение её с расчетом по программе Powder-Cell (Werner Kraus & Gert Nolze, BAM Berlin). I – интенсивность, θ – угол дифракции. Измерения выполнены в лаборатории структурного анализа ИФТТ РАН.

Ширина запрещенной зоны, определенная оптически по положению края фундаментального поглощения на образцах из пластинки 2 на Рисунке 106 составляет $1,49 \pm 0,05$ эВ, что также соответствует составу, определенному микро-рентгеноспектральным анализом.

Инфракрасная спектроскопия пропускания, выполненная на образце толщиной 9,1 мм, показанном на Рисунке 106b, демонстрирует отсутствие поглощения на свободных носителях и позволяет охарактеризовать кристалл как высокоомный. Спектр пропускания, представленный на Рисунке 110, показывает, что, по своим свойствам, материал не уступает CZT оптического качества (Рисунок 97, кривая, выделенная красным цветом).

Удельное сопротивление образцов из этого кристалла, измеренное четырех-зондовым методом на постоянном токе, составило $(4,6 \pm 3,2) \cdot 10^8$ Ом·см, что подтверждает заключение о высокоомности материала, сделанное по ИК спектру. Кроме того, вольт-амперные характеристики образцов оказались практически линейными (данные для одного из них показаны на Рисунке 110).

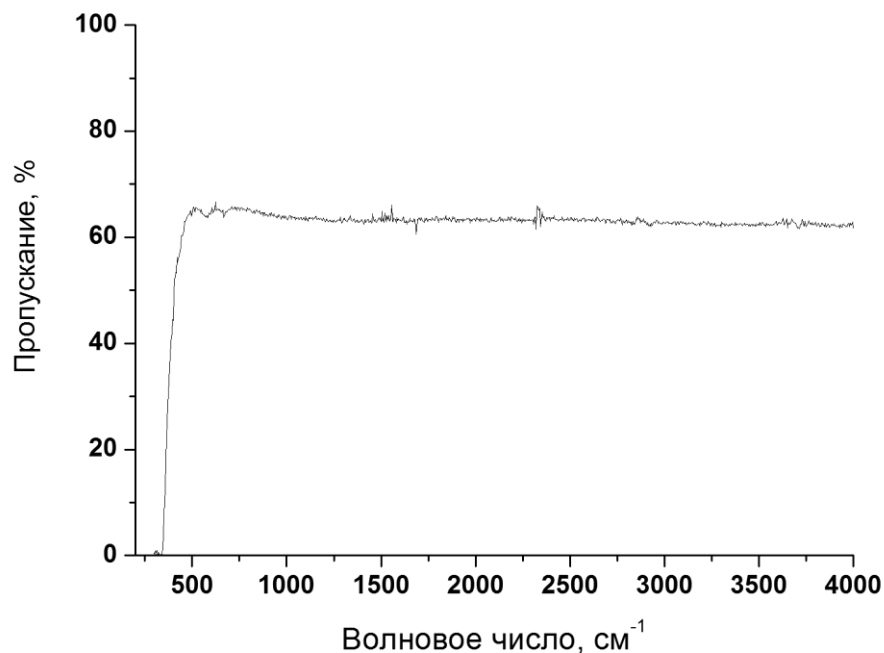


Рисунок 110. Спектр пропускания ИК излучения полированным образцом толщиной 9,1 мм, изготовленным из кристалла CZT, выращенного в космическом эксперименте. Данные получены при комнатной температуре.

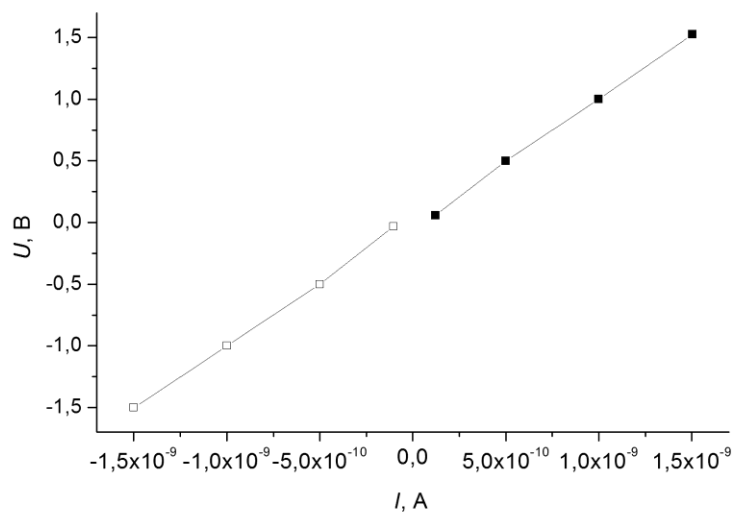


Рисунок 111. Вольт-амперная характеристика образца из кристалла CZT, выращенного в космическом эксперименте

Характеристики, близкие к свойствам CZT детекторного качества, делали необходимым исследование радиационного отклика. Однако при съемке энергетических спектров, выполненной С.П. Весновским с сотрудниками в ООО

«ВНИИЭФ-Конверсия» при содействии ООО «Радиационные технологии», такой отклик не был обнаружен ни для одного из использованных источников гамма-излучения, а именно, ^{241}Am (59,5 кэВ), ^{137}Cs (662 кэВ) и ^{228}Th (несколько линий с максимальной энергией 2614 кэВ). Более того, полностью отсутствовала реакция образца и на альфа-излучение высоких энергий от комбинированного источника изотопов урана $^{234}\text{U} + ^{235}\text{U} + ^{238}\text{U}$.

Тем не менее, в целом результаты космического эксперимента следует расценивать как положительные, так как исследуемый слиток оказался бездвойниковым монокристаллом, причем низкодефектным. О монокристалличности були можно в частности судить по лауэграммам, снятым в разных точках. В качестве примера на Рисунке 112 представлены пленки для плоскостей (110) и (100), а также показан ориентированный образец, изготовленный из части слитка, показанной на Рисунке 106b.

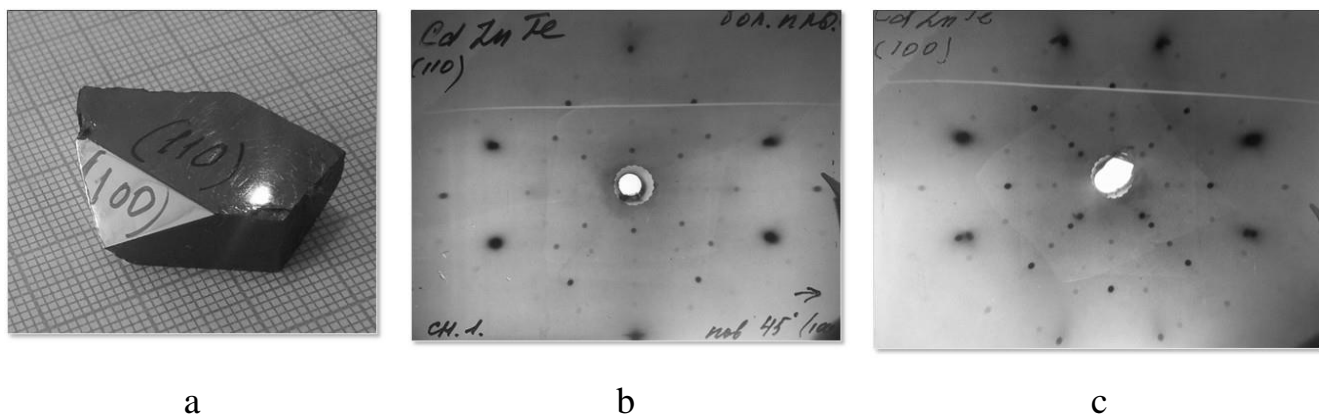


Рисунок 112. а – образец из кристалла CZT, выращенного в космическом эксперименте; b и c – лауэграммы, снятые на плоскостях (110) и (100), соответственно. (Съемка рентгенограмм выполнена в лаборатории структурного анализа ИФТТ РАН).

Кривые качания (Рисунок 113), снятые в разных точках образца, показанного на Рисунке 112а, также подтверждают хорошее структурное качество кристалла. Измерения проводили при ширине щели 100 мкм с источником излучения

$\text{CuK}_{\alpha 1}$ и кремниевым монохроматором. На Рисунке 113 коэффициент отражения определен как отношение интенсивностей от (220) CZT и (111) Si.

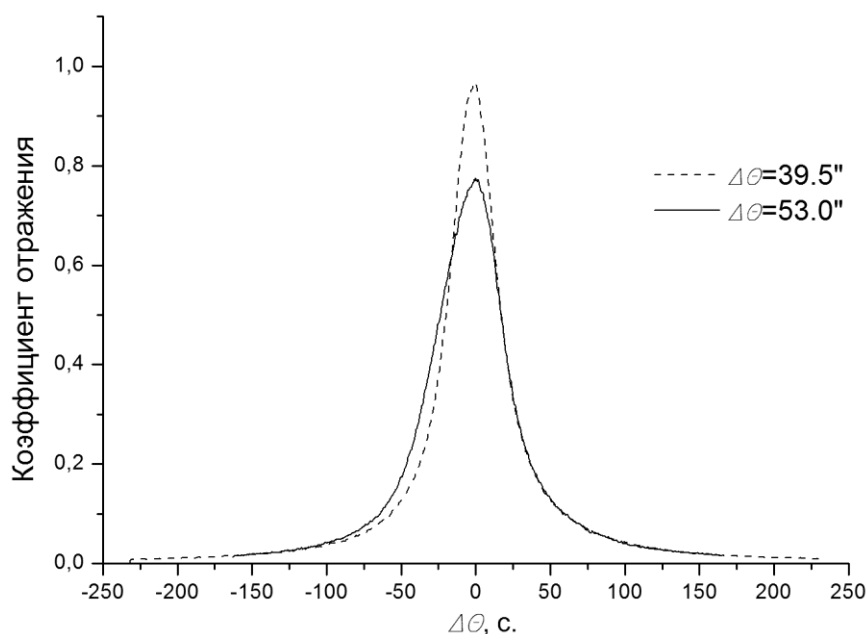


Рисунок 113. Кривые качания, снятые в разных точках монокристалла CZT, выращенного в космическом эксперименте. Измерения выполнены в лаборатории структурного анализа ИФТТ РАН.

Селективное травление этого монокристалла CZT выявило среднюю плотность дислокаций в $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, что несколько выше, чем значения, обычные для кристаллов, выращенных в наземных условиях зонной плавкой ($\leq 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$). Однако при этом не было обнаружено двойниковых границ.

Как отмечалось выше, в разделах 5.1 и 5.3.5, выращенные на Земле из расплава или раствора в расплаве кристаллы CZT – это крупноблочные слитки, причем блоки полисинтетически sdвойникованы. При использовании вертикальной зонной плавки под давлением инертного газа удавалось получать безблочные, но, разумеется, также sdвойникованные були.

Таким образом, крупный монокристалл (изученная часть слитка имела объем $\approx 20 \text{ см}^3$) получен и исследован впервые.

5.5. Получение и возможности практического применения нанокристаллов широкозонных II-VI соединений. Нанопорошковая методика получения керамик и свойства изготавливаемых объемных материалов.

Физико-химические свойства II-VI соединений, в первую очередь, высокие давления собственных паров вблизи температур плавления и диссоциация паров на компоненты (см. раздел 2.1 главы 2), делают эти материалы привлекательными для выращивания нанокристаллов из газовой фазы. Однако к моменту начала исследований сведения о получении нанообъектов на основе халькогенидов металлов таким путем практически отсутствовали – нанопоршки II-VI соединений, в основном, осаждали из растворов (см. раздел 5.1). Как следует из анализа данных, имевшихся в научной литературе, химическое получение нанокристаллов CdS и CdSe было широко распространено [209]; так же изготавливались наноматериалы из бинарных халькогенидов цинка, в основном, ZnS. Информация о получении нанокристаллов тройных халькогенидов металлов в публикациях не содержалась.

Первые эксперименты по прямому выращиванию нанокристаллов осаждением из газовой фазы были поставлены нами для селенида кадмия. В качестве реактора использовали ростовую установку, как это показано в разделе 4.2 главы 4 и на Рисунке 46, то есть источник паров (расплав CdSe) находился в тигле, а осаждение нанокристаллов происходило на холодных частях, в основном, на верхней крышке теплового экрана. Полученные результаты были схожи с наблюдавшимися при исследовании взаимодействия паров сульфидов цинка и кадмия с углеродом (раздел 4.2 главы 4). Отличия состояли в том, что углеродного волокна в нанокристаллах CdSe обнаруживали существенно меньше, чем при испарении ZnS и CdS, а диаметр волокон был ≈ 2 нм, то есть на порядок меньше, чем в случае CdS и на два порядка меньше, чем в случае ZnS. Поверхность графитовых нановолокон быстро покрывалась наночастицами CdSe (Рисунок 114а), которые, при увеличении продолжительности процесса, постепенно разрастались в нано-

стержни диаметром в десятки и длиной до сотен нанометров. Стержни, в свою очередь, вырастали в микротрубки и игольчатые кристаллы (Рисунок 114b).

Основное значение этих опытов состояло в том, что удалось экспериментально продемонстрировать стадию формирования наночастиц. Как было показано в разделе 4.2 главы 4, при испарении расплавов сульфидов цинка и кадмия в аналогичном оборудовании (но при более высоких температурах) образовывались ГНВ большого диаметра, быстро зараставшие осаждаемым соединением с образованием субмикро- и микрокристаллов, армированных углеродным волокном. Стадию формирования наночастиц в этом случае зафиксировать не удалось из-за больших скоростей роста ZnS и CdS в условиях экспериментов.

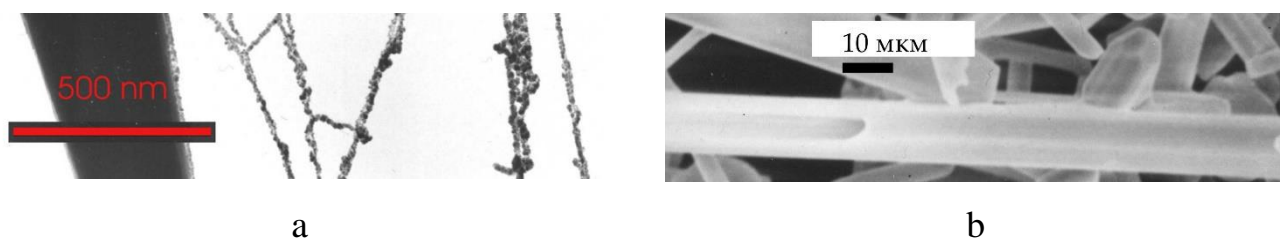


Рисунок 114. а – наночастицы CdSe на поверхности ГНВ; б – микротрубка и игольчатые кристаллы CdSe. Просвечивающая (а) и сканирующая (б) электронная микроскопия выполнены в лаборатории структурного анализа ИФТТ РАН.

Выращивание нанокристаллов бинарных II-VI соединений само по себе не представляло значительного интереса – как уже отмечалось, их свойства и возможности практического применения в значительной степени были изучены, а химические способы получения – развиты. Более перспективной представлялась разработка методик получения наноматериалов из тройных халькогенидов цинка и кадмия. Выше в этой главе было показано, что основной практический интерес представляют селенотеллурид цинка и теллурид цинка-кадмия, объемные кристаллы которых уже применяются в сцинтилляционных ($\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$) и полупроводниковых ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$) детекторах ионизирующих излучений, а CZT используется также в некоторых элементах полупроводниковой оптики. Полученные ре-

зультаты по осаждению нанокристаллов CdSe позволяли перейти к этим исследованиям.

Испарение ZnS, CdS и CdSe в реакторах, аналогичных показанному на Рисунке 46, демонстрировало, что это оборудование, а также примененная методика, не подходят для запланированных опытов из-за соосаждения углеродных нановолокон вместе с исследуемым веществом. Поэтому для дальнейших работ было использовано устройство, показанное на Рисунке 115.

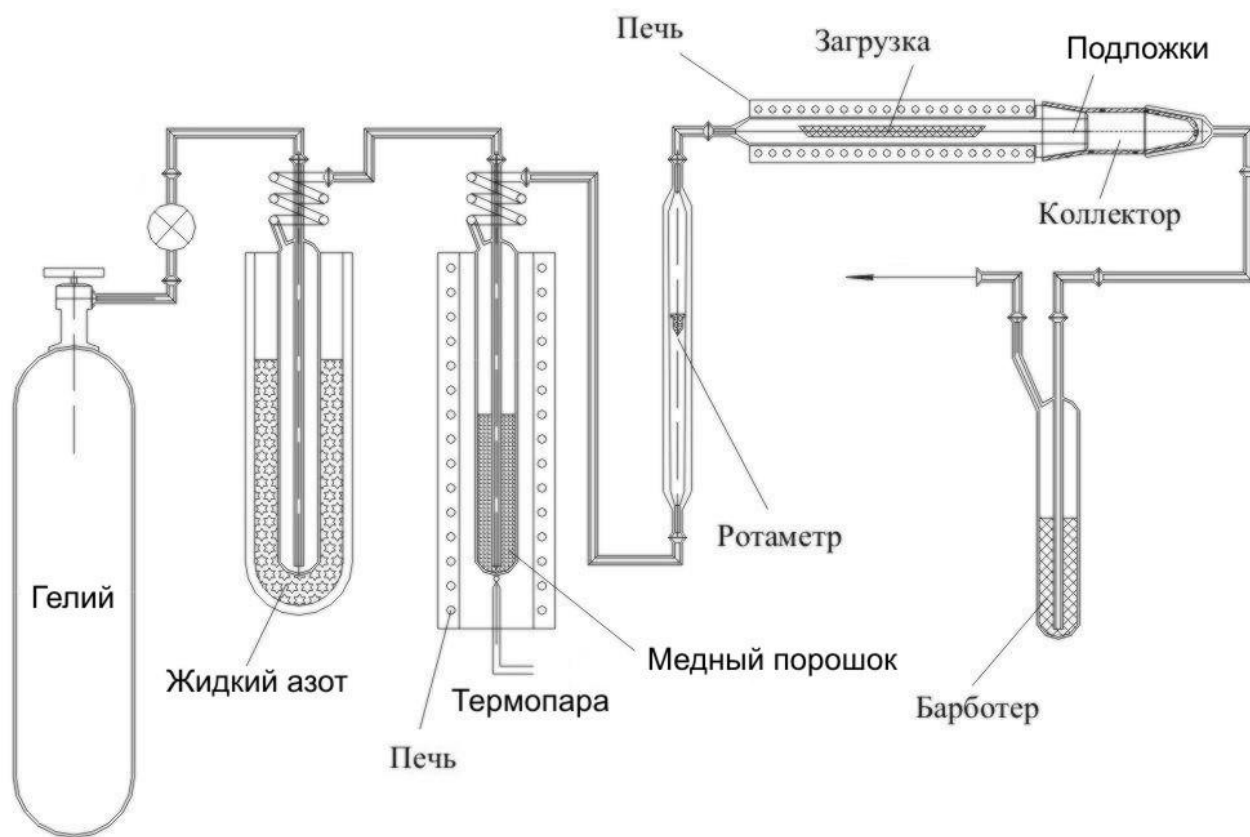


Рисунок 115. Схема установки для выращивания нанокристаллов осаждением из паровой фазы.

Установка состоит из трубчатого реактора, изготовленного из кварцевого стекла, в котором расположены исходная загрузка и подложки, а также имеется коллектор для улавливания части паров, не израсходованных на рост нанокристаллов и выносимых из реактора потоком гелия. Перед реактором установлен баллон с газообразным He (марки "Б", чистотой 99,99 %). Газ, перед поступлени-

ем в реактор, проходит очистку от паров воды (вымораживанием их в азотной ловушке) и от кислорода (реакцией O_2 с нагретым медным порошком при температуре 1073 ± 10 K). Расход гелия регулируется по показаниям ротаметра. За коллектором установлен барботер, заполненный этиловым спиртом, в котором оседают частицы, унесенные потоком газа за пределы реактора.

Выращивание нанокристаллов бинарного вещества представляет собой более простую задачу в сравнении с получением наноматериалов на основе тройных соединений. Поэтому методики сначала отрабатывались для теллурида кадмия, выбор которого в качестве модельного соединения был обусловлен, во-первых, относительно невысокими значениями температуры плавления и давления собственных паров в этой точке (см. таблицу 1 в главе 1), и, во-вторых, наличием теллура в его составе. (Те содержится во всех тройных соединениях, выбранных для исследования).

Загрузки CdTe представляли собой навески кристаллической крошки размером 2-3 мм с содержанием основного вещества не менее 99,9995 % (по данным искровой масс-спектрометрии). Лодочку из кварцевого стекла вместе с навеской CdTe помещали в середину кварцевой трубы реактора. Удельная скорость испарения CdTe (ν) была определена при температурах $T_1 = 1023 \pm 10$ K и $T_2 = 1262 \pm 10$ K для скоростей потока гелия $V_1 = 1600$ и $V_2 = 2250$ мл·мин⁻¹. В результате были получены значения $\nu_1 = 9,5 \times 10^{-3}$ г·см⁻²·мин⁻¹ для T_1 и V_1 ; $\nu_2 = 9,1 \times 10^{-3}$ г·см⁻²·мин⁻¹ для T_1 и V_2 ; $\nu_3 = 0,3936$ г·см⁻²·мин⁻¹ для T_2 и V_1 ; $\nu_4 = 0,3928$ г·см⁻²·мин⁻¹ для T_2 и V_2 . Значения ν сильно зависят от температуры и слабо – от скорости потока. Нанокристаллы CdTe осаждались на подложках, находившихся при температуре ≈ 400 K. Часть нанопорошка уносилась потоком газа в коллектор, остаточные частички улавливались в барботере.

Размеры и структуру нанокристаллов определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе "JEM-100CX2" и дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре "Siemens-D500" при комнатной темпера-

туре, используя CuK_α излучение. (Измерения выполнены в лаборатории структурного анализа ИФТТ РАН).

Варьирование температур испарения и продолжительности процессов позволяет получать кристаллы разных размеров, например, нанопорошки из частиц, имеющих форму, близкую к сферической (Рисунок 116a) или субмикронные стержни длиной ≈ 100 нм (Рисунок 116b), которые в дальнейшем могут разрастаться в микрокристаллы (Рисунок 116c). Следует отметить, что устойчивое получение нанопорошков с диаметром частиц ≤ 20 нм оказалось возможным только при температурах испарения ≈ 1000 К, то есть существенно ниже точки плавления CdTe .

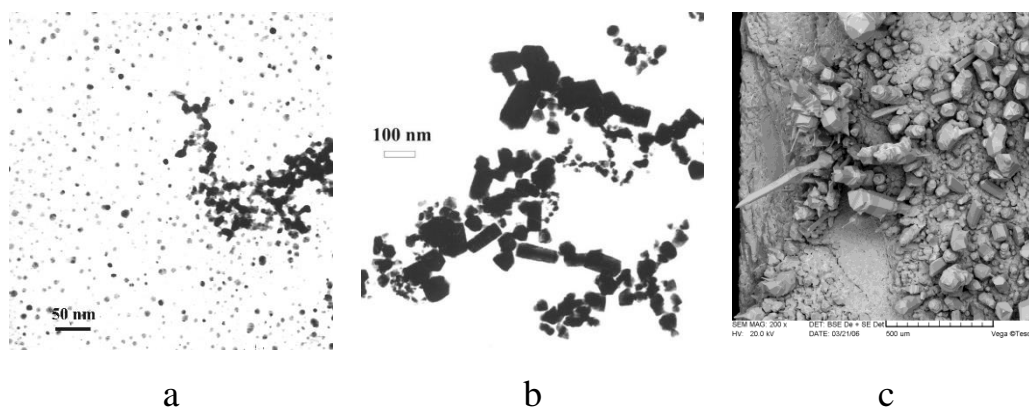


Рисунок 116. Нано- (a), субмикронные (b) и микрокристаллы (c) CdTe , выращенные осаждением из пара при температуре испарения 1023 К (a), 1263 К (b) и 1370 К (c). ПЭМ (a) и СЭМ (b) выполнены в лаборатории структурного анализа ИФТТ РАН. Изображение СЭМ (c) получено А. Н. Некрасовым в ИЭМ РАН.

По данным рентгеноструктурного анализа все образцы нанокристаллов теллурида кадмия представляли собой двухфазную смесь наночастиц с гексагональной ($P6_3mc$) и кубической ($F\bar{4}3m$) структурой. Уширение дифракционных линий на рентгенограмме (Рисунок 43) позволяет оценить размеры частиц по формуле Дебая-Шерера [405]:

$$L_{ch} = \lambda / [\Delta(2\Theta)\cos\Theta] \quad (58)$$

где L_{ch} – характерный размер частиц, нм; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; Θ – угол рефлекса, град.; $\Delta(2\Theta)$ – полуширина дифракционной линии, град.

Например, для частиц, показанных на Рисунке 116а, рассчитанные диаметры составляют $7\div 10$ нм для разных рефлексов, что согласуется с результатом наблюдений с помощью ПЭМ.

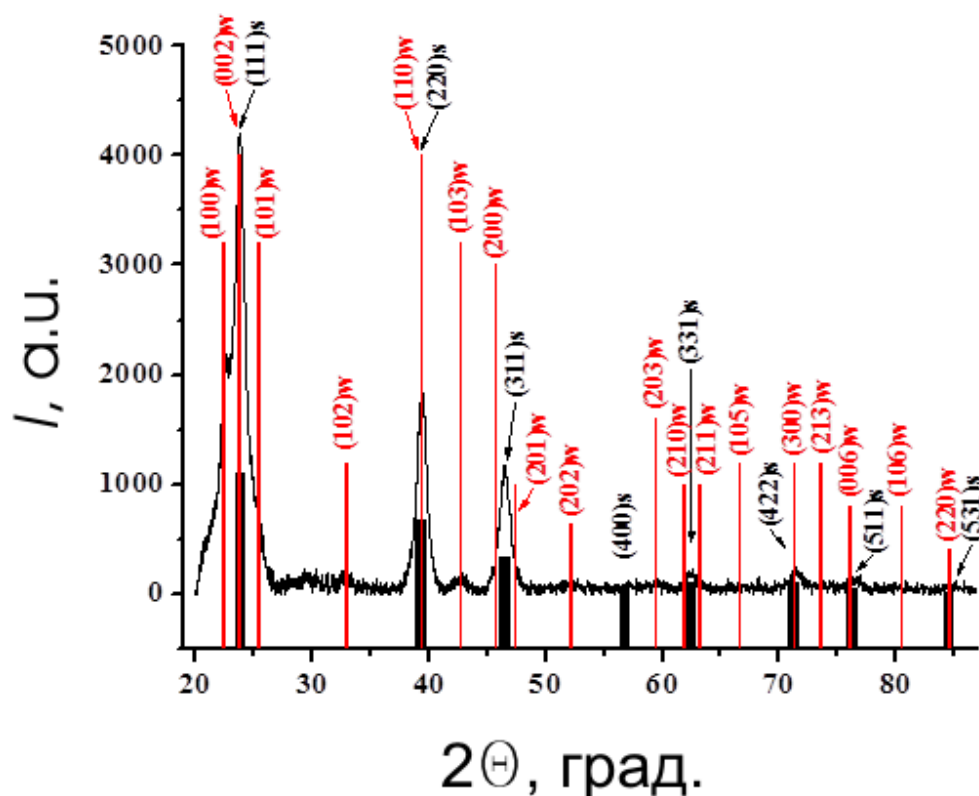


Рисунок 117. Рентгенограмма нанопорошка теллурида кадмия с диаметром частиц $7\div 10$ нм и эталонные штрих-диаграммы для структурных типов вюрцита (выделена красным цветом) и сфалерита. I – интенсивность.

Размеры частиц полупроводникового нанопорошка можно также оценить по гипсохромному сдвигу фундаментального края поглощения [406]. Ширина запрещенной зоны (E_g) CdTe при температуре 300 К по справочным данным составляет 1,49 эВ [176]. Из наших измерений, выполненных на образцах толщиной 10 мкм, приготовленных из CdTe, выращенного вертикальной зонной плавкой,

$E_g=1,479\pm0,004$ эВ, что соответствует положению края при длине волны $844,5\pm2,0$ нм. Прямое измерение спектров светопропускания для нанопорошка осуществить сложно, но можно получить требуемые данные другими путями. Один из методов состоит в приготовлении образцов, в которых наночастицы спрессованы в таблетки с порошком более широкозонного материала (в наших экспериментах был выбран бромид калия). В этом случае положение фундаментального края поглощения для порошка, показанного на Рисунке 116а, было определено как 801 ± 4 нм. Другой способ заключается в оценке сдвига из спектров фотолюминесценции, которые были сняты с взвеси наночастиц в этиловом спирте, помещенной в кювету из кварцевого стекла марки КВ. ФЛ возбуждали He-Cd лазером с длиной волны 325 нм. (Измерения спектров ФЛ выполнены Э.А. Штейманом в ИФТТ РАН). При этом зарегистрирован гипсохромный сдвиг положения края в 45 нм относительно определенного для объемного кристалла CdTe в том же эксперименте, что практически совпадает с данными, полученными из спектров светопропускания (43 нм). Все измерения проводились при комнатной температуре.

Сдвиг фундаментального края поглощения в коротковолновую область возникает в силу эффекта квантового ограничения. В [406], из квантовомеханических соображений, предложена теоретическая модель, позволяющая оценить для частиц малого диаметра величину изменения минимальной энергии возбуждения электронов $\sim h^2 n^2 / 2m_e L_{ch}^2$ (где h – постоянная Планка, m_e – эффективная масса электрона, параметр n определяется числом возбужденных носителей заряда). В [406] рассчитаны зависимости E от радиуса сферических частиц, находящихся в вакууме, для некоторых широкозонных полупроводников (ZnO, ZnSe, CdS), а также предсказано, что для наноразмерных частиц возможно отклонение расчетных значений ΔE от определяемых теорией.

Взяв значение m_e для CdTe из [176] и пренебрегая возможным снижением эффективной массы с ростом E_g вследствие уменьшения L_{ch} , можно, вычислив сдвиг края фундаментального поглощения $\Delta\lambda$ из расчетных значений ΔE , сравнить полученные величины с результатами опытов. На Рисунке 118 показан график, содержащий зависимость $|\Delta\lambda|=f(L_{ch})$, построенную по нашим данным и экс-

периментам из [407], где наночастицы CdTe получали химическим путем. Там же представлены результаты расчета, аналогичного теоретическому в [406].

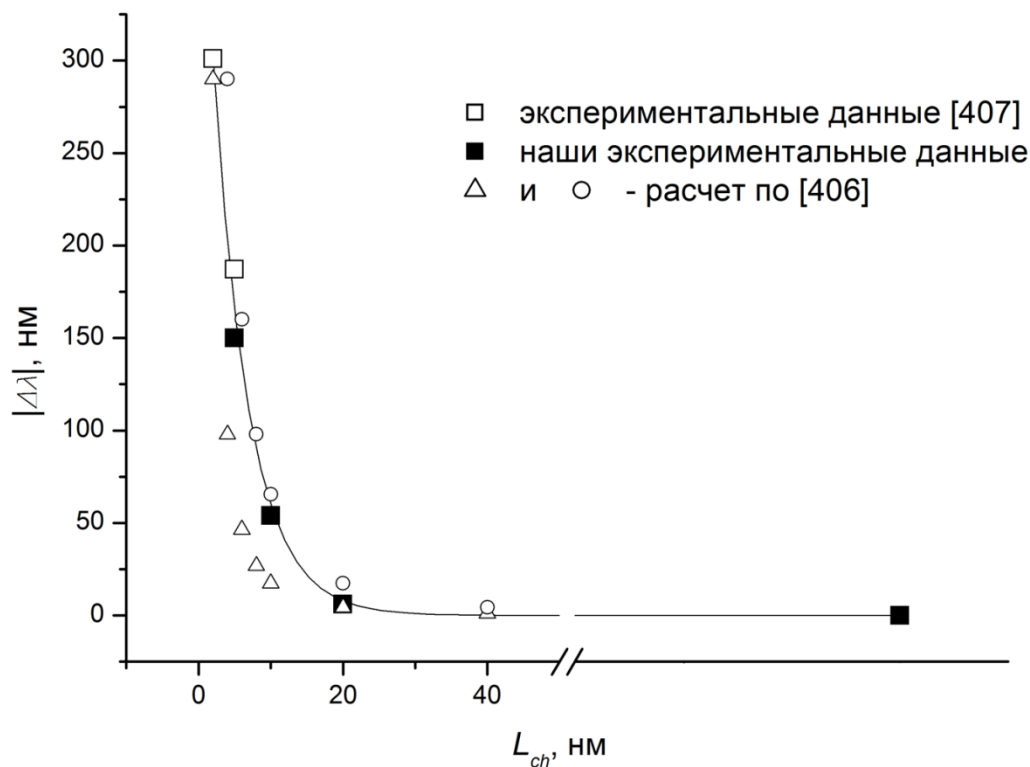


Рисунок 118. Зависимость сдвига края фундаментального поглощения при комнатной температуре от характерного размера частиц. Экспериментальная точка после разрыва оси абсцисс соответствует объемному кристаллу CdTe ($\Delta\lambda=0$). Расчет выполнен аналогично [406], для $n=2$ (\triangle) и $n=4$ (\circ).

Все экспериментальные данные оказываются достаточно близки к расчетным. Однако, как и предполагалось в [406], для малых размеров частиц форма кривой отличается; результаты опытов описываются скорее экспоненциальной зависимостью вида $|\Delta\lambda|=A\exp(-L_{ch}/B)$, чем обратной квадратичной (A и B – константы).

Разработка методики выращивания нанокристаллов теллурида кадмия позволила перейти к получению нанопорошков $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ аналогичным способом. Как и следовало ожидать, в этом случае основной проблемой при оса-

ждении из паровой фазы является несоответствие составов нанопорошков и исходных загрузок. В ходе процессов наблюдается возникновение нескольких зон осаждения, в которых обнаруживаются как чистые компоненты квазибинарных систем ZnSe-ZnTe и CdTe-ZnTe, так и трехкомпонентные соединения. При этом возможно наличие свободного теллура, тогда как элементарные металлы и селен (для ZnSe:Te) не наблюдаются. Состав и размеры частиц нанопорошков в экспериментах оказываются независимыми от состава и кристаллографической ориентации подложек, изготовленных из кристаллов соответствующих соединений. Последнее обстоятельство позволило заменить подложки пластинками из кварцевого стекла или проводить осаждение непосредственно на стенки реактора в холодной зоне.

Получение нанопорошков $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, содержащих $\leq 0,5$ % теллура, технологически проще, чем $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, в котором, с точки зрения возможных практических применений, доля ZnTe должна быть относительно большой, $\approx 0,1$.

В отработанном режиме выращивания нанокристаллов, при скоростях потока газообразного гелия $0,25 \cdot 10^{-4} \div 0,30 \cdot 10^{-4}$ м³/с, температурах в зоне испарения исходной кристаллической крошки ZnSe:Te 1270÷1300 К и содержании теллура в загрузке 0,5 % (ат.), в холодной части реактора формируются три зоны осаждения. Эти области разделены по температурам и различаются по составу нанопорошков.

В первой зоне, при ≈ 300 К, осадок содержит практически чистый селенид цинка, причем, после извлечения порошка, в нем обнаруживается ≈ 35 % (об.) кубической фазы с решеткой сфалерита и ≈ 65 % (об.) гексагональной со структурой вюрцита. Это подтверждается рентгенофазовым анализом (Рисунок 119а). Параметры решеток обеих фаз в пределах ошибки не отличаются от параметров ZnSe $\bar{F}43m$ ($a = 5,669 \text{ \AA}$, JCPDS 37-1463) и ZnSe $P6_3mc$ ($a = 3,996 \text{ \AA}$, $c = 6,55 \text{ \AA}$, JCPDS 15-0105). В указанном режиме размер частиц кубической фазы составляет ≈ 10 нм, а гексагональной – ≈ 15 нм.

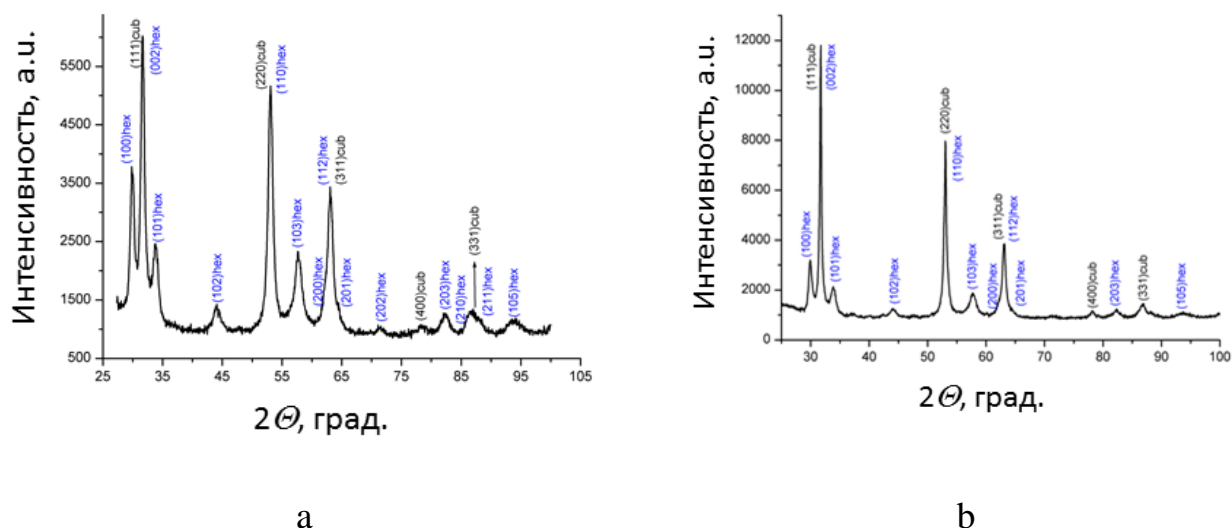


Рисунок 119. Рентгенограммы порошков из разных зон осаждения (индексы «sub» относятся к фазе $\overline{F}43m$, а «hex» – к $P6_3mc$). (a) – осадок из первой зоны; (b) – из второй. Съемка проводилась в лаборатории структурного анализа ИФТТ РАН на порошковом дифрактометре Siemens D500. Условия съемки: излучение $Co K_\alpha$, $Cu K_\alpha$, фильтр β -излучения, диапазон углов 2θ от 20 до 120°. Фазовый анализ выполнен с использованием программы PowderCell (Werner Kraus & Gert Nolze, BAM Berlin). Погрешность измерения параметра решетки 0,003 Å.

Фазовый анализ, проведенный по дифрактограммам нанопорошков из второй зоны осаждения ($T=450\pm 10$ К), показывает, что в осадке также присутствуют гексагональная и кубическая фаза, но их соотношение иное ($\approx 1:1$), чем в образцах из первой зоны (Рисунок 19b). Кроме того, в порошке присутствуют следы свободного теллура. Параметры гексагональной решетки в этом случае мало отличаются от табличных значений (JCPDS 15-0105), но отмечается увеличение параметра кубической до 0,5671 нм, что, согласно закону Вегарда, соответствует вхождению 0,5 ат % Те в твердый раствор ZnSe:Те. Размеры частиц составляют ≈ 12 нм в гексагональной фазе и ≈ 25 нм в кубической.

В третьей зоне, при температуре ≥ 500 К, осаждается преимущественно кубический ZnSe с размерами частиц ≈ 40 нм. Доля гексагональной фазы менее 23

% (об.), что затрудняет определение диаметров зерен порошка с такой структурой.

При выращивании нанокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ состав осадков сильно зависит от состава источника испарения. Таблица 19 иллюстрирует связь составов в отработанном режиме, при температуре в зоне испарения $1075\div 1125\text{ K}$, в зоне осаждения $815\div 885\text{ K}$ и при скорости потока гелия от 1,0 до 1,5 л/мин.

Таблица 19.

Составы источника испарения CZT и осажденного нанопорошка по данным рентгенофазового анализа

Состав CZT в источнике	Состав нанопорошка CZT в зоне осаждения
$\text{Cd}_{0,55}\text{Zn}_{0,45}\text{Te}$	$\text{Cd}_{0,98}\text{Zn}_{0,02}\text{Te}$
$\text{Cd}_{0,52}\text{Zn}_{0,48}\text{Te}$	$\text{Cd}_{0,93}\text{Zn}_{0,07}\text{Te}$
$\text{Cd}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Te}$	$\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$
$\text{Cd}_{0,48}\text{Zn}_{0,52}\text{Te}$	$\text{Cd}_{0,88}\text{Zn}_{0,12}\text{Te}$
$\text{Cd}_{0,45}\text{Zn}_{0,55}\text{Te}$	$\text{Cd}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$
$\text{Cd}_{0,40}\text{Zn}_{0,60}\text{Te}$	смесь, содержащая $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ разных составов

Также сильнее (в сравнении с осаждением ZnSe:Te) выражена зависимость результатов от технологических параметров процесса. Например, при температурах в зоне испарения ниже 1073 K материал источника диссоциирует, однако ZnTe практически не испаряется и в зоне осаждения образуется только нанопорошок CdTe . Выше 1123 K размеры получаемых кристаллов быстро увеличиваются до субмикронных, составляя $100\text{--}300\text{ нм}$ и более. Диаметр частиц осадка зависит и от температуры в зоне осаждения. Нанопорошок со средним размером частиц 10 нм формируется при температурах $815\text{--}885\text{ K}$ (Рисунок 120). Ниже 815 K в зоне осаждения растут игольчатые кристаллы длиной от 1 до 10 мкм . При температурах выше 885 K осадок практически не образуется – пары компонентов не реагируют в газовой фазе, а уносятся потоком гелия в коллектор за зоной осаждения, где они конденсируются отдельно.

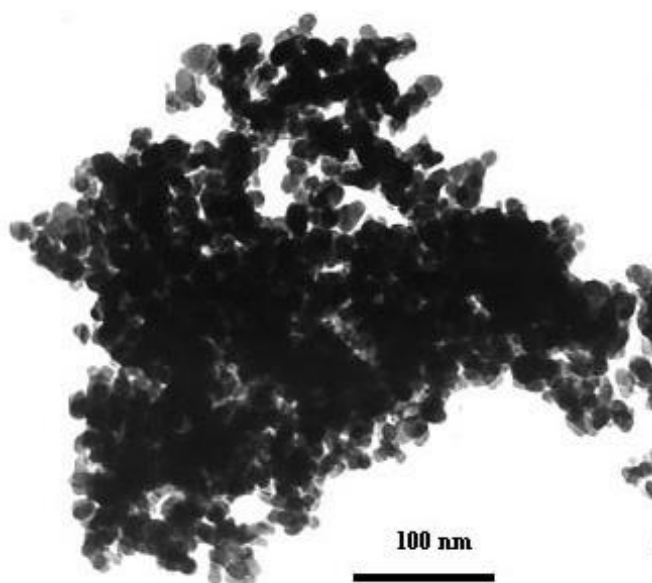


Рисунок 120. Нанопорошок $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ со средним размером частиц 10 нм. ПЭМ выполнена в лаборатории структурного анализа ИФТТ РАН.

Влияние скорости потока гелия, как и в случае с CdTe , выражено слабее и получение наноматериалов возможно в достаточно широком интервале значений V . Только при скоростях ниже 1,0 л/мин подача паров от источника в зону осаждения существенно замедляется, что уменьшает выход осадка. А при $V > 1,5$ л/мин пары уже практически не реагируют в зоне осаждения и уносятся потоком гелия в коллектор реактора (Рисунок 115).

Изменение технологических параметров процессов выращивания нанокристаллов CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ позволяет варьировать и размеры частиц для получения, в том числе, порошков с диаметрами зерен < 5 нм. Однако выше, в качестве основных отработанных режимов, указаны условия приготовления материалов с размерами зерен в интервале приблизительно от 5 до 40 нм. Это связано с предлагаемым в данной работе направлением практического применения нанокристаллов, которое заключается в изготовлении керамик по нанопорошковой технологии. В разделе 5.1 рассматривались объемные материалы, получаемые прессованием микропорошков при высоких давлениях и температурах. В наших

экспериментах по компактированию нанопорошков было обнаружено, что из CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ можно получать достаточно плотные, то есть имеющие плотность в 95÷97 % от теоретической, керамики. При этом процессы прессования осуществляются при комнатной температуре и относительно небольших, ≤ 650 МПа, нагрузках. Эта методика накладывает некоторые ограничения на допустимые размеры наночастиц, которые составляют 7-15 нм для CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ и 12-40 нм для $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$. Прессование проводится без применения связующих веществ и пластификаторов, что не только упрощает процесс, но и положительно сказывается на свойствах керамик благодаря повышению их химической чистоты. Осуществить такой способ с применением нанокристаллов, имеющих размеры ≤ 7 нм, сложно из-за выноса нанопорошка из пресс-формы через зазор между матрицей и пуансоном при перемещении последнего: малые частицы практически не испытывают сопротивления своему движению на шероховатости полированных металлических деталей. Наночастицы, как было показано выше, имеют форму, близкую к сферической, что обеспечивает высокую плотность керамик при холодном прессовании. На изображениях, полученных с помощью электронной микроскопии (например, на Рисунке 116) хорошо видно, что с ростом размеров частицы становятся вытянутыми. Кристаллы с длиной, превышающей ≈ 40 нм представляют собой «наностержни», приобретающие огранку при росте. Изготовление плотной керамики из них холодным прессованием при небольших нагрузках оказывается невозможным.

Объемные кристаллы ZnSe , ZnTe , CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ всегда устойчивы в кубической модификации со структурным типом сфалерита; слитки, выращенные при температурах выше точки перехода $\text{P6}_3\text{mc} \rightarrow \text{F}\bar{4}3\text{m}$, полисинтетически сдвойникованы [262]. При существенном уменьшении размеров кристаллов возможно получение их в гексагональной модификации, как показано на примере тонких, почти двумерных, пластинок ZnSe , осаждаемых из газового потока [393]. Результаты изучения структуры выращенных нами нанокристаллов показывают, что, после извлечения из зоны осаждения реактора, они представляют собой смесь гексагональной и кубической фаз. При этом переход вюрцит \rightarrow сфалерит

самопроизвольно не завершается, в том числе при длительной, свыше 6 месяцев, выдержки в обычных условиях – соотношение долей этих фаз слабо изменяется со временем по сравнению с обнаруженным при извлечении осадков из реактора.

В предполагаемых применениях керамик в оптике предпочтительно иметь однофазный, а именно, кубический, то есть оптически изотропный материал. Поэтому изучение структуры CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ и $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, получаемых прессованием нанопорошков, было первоочередной задачей.

Для проведения этого исследования образцы керамик диаметром 10 мм, показанные на Рисунке 121, изготавливали на машине ТТ-СМ-L Instron при комнатной температуре и нагрузках от 400 до 650 МПа. Продолжительность компактирования составляла 5-30 мин. Плотность керамик определяли гидростатическим взвешиванием. Процесс считался успешно проведенным, если измеренные значения оказывались в интервале $95 \div 97$ % от рентгеновской плотности. Необходимо отметить, что оптически эти объемные материалы характеризовались практически полным отсутствием прозрачности в видимом диапазоне и сильно рассеивали излучение ближнего инфракрасного диапазона, что, например, хорошо видно на спектре пропускания ИК излучения керамики CdTe (Рисунок 122).

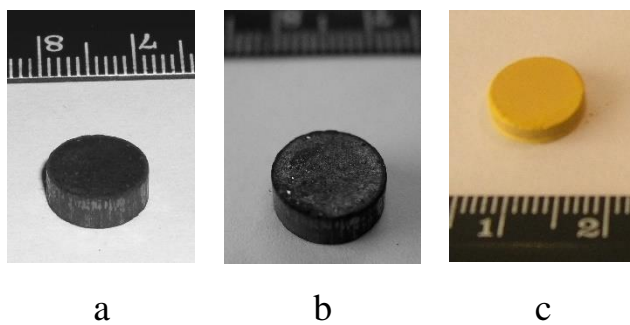


Рисунок 121. Образцы керамик, полученные холодным прессованием нанопорошков: а – CdTe , б – $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$, с – $\text{ZnSe}:\text{Te}$ (0,5 % Te).

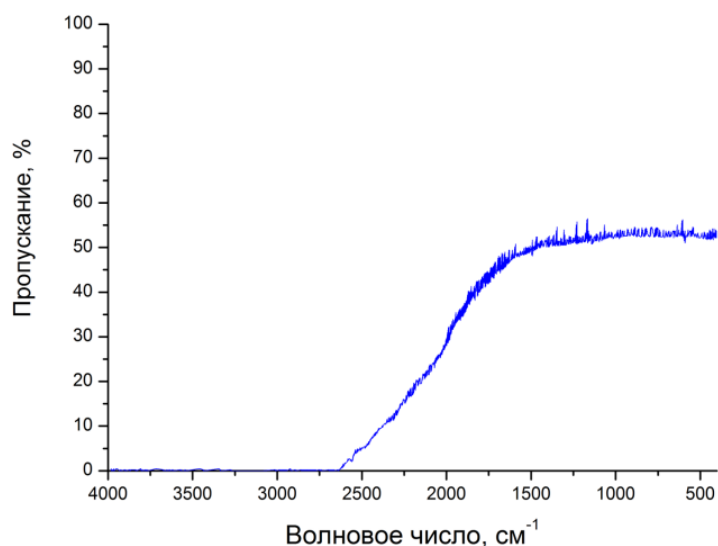


Рисунок 122. Спектр пропускания ИК излучения CdTe, полученным холодным прессованием нанопорошка. Толщина образца 3 мм, $T \approx 300$ К.

Рентгенофазовый анализ этих керамик показал, что структурный переход в кубическую фазу в основном завершается в процессе прессования только для теллурида кадмия (при давлении ≈ 600 МПа). На порошковых рентгенограммах (Рисунок 123а) отмечаются лишь следы гексагональной фазы.

В образцах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ и $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ при компактировании керамик доля гексагональной фазы снижается до 5-10 % (об.), однако полностью переход не завершается. В селенотеллуриде цинка остаются следы свободного теллура (для приготовления керамики брали порошок из второй зоны осаждения). Получение структурно однофазного материала оказывается возможным только при отжиге керамик в вакууме, при давлении < 1 Па и температурах $\geq 580 \pm 10$ К (для CZT) и $\geq 700 \pm 10$ К (для ZnSe:Te). Продолжительность отжига, необходимая для полного завершения перехода, составляет 10÷30 мин. По данным рентгенофазового анализа отожженные образцы содержат только кубическую фазу этих соединений (Рисунок 123b, 123c), причем в ZnSe:Te уже не обнаруживается свободный Te, а параметр решетки соответствует твердому раствору $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, содержащему 0,5 % (ат.) теллура.

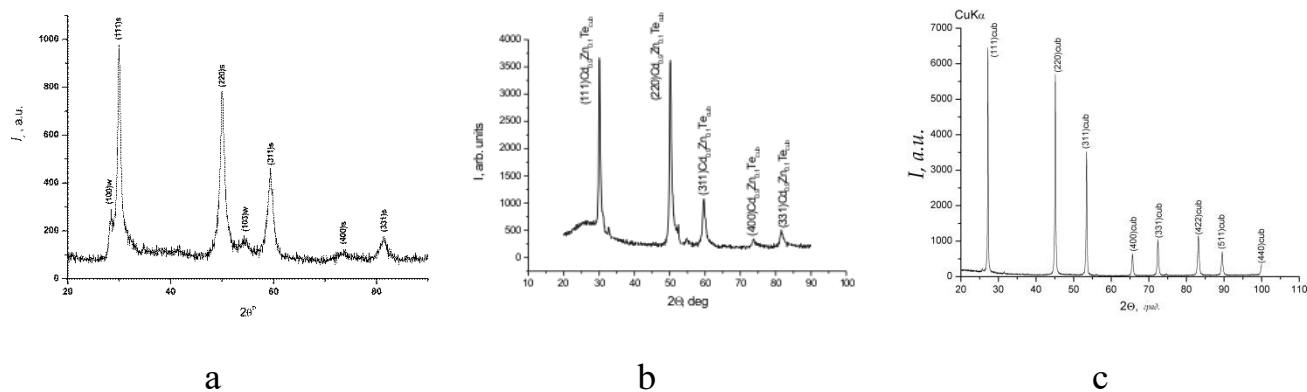


Рисунок 123. Результаты рентгенофазового анализа керамик: а – из CdTe, полученной при комнатной температуре и давлении 600 МПа; б – из $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$, приготовленной прессованием при 450 МПа и последующем отжигом при температуре 580 К; с – из ZnSe:Te с содержанием теллура 0,5 % (ат.), полученной прессованием при 650 МПа и отжигом при 700 К. Излучение FeK_α (а, б) и CuK_α (с). I – интенсивность. Измерения выполнены в лаборатории структурного анализа ИФТТ РАН.

В процессе отжига также происходит изменение размеров зерен. Проиллюстрируем это на примере керамики из CZT. На Рисунке 124 показаны микрофотографии шлифов $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ до и после отжига. Графики на Рисунке 125 представляют распределение зерен в этой керамике по размерам, также до и после термообработки. Видно, что после отжига оно становится более однородным.

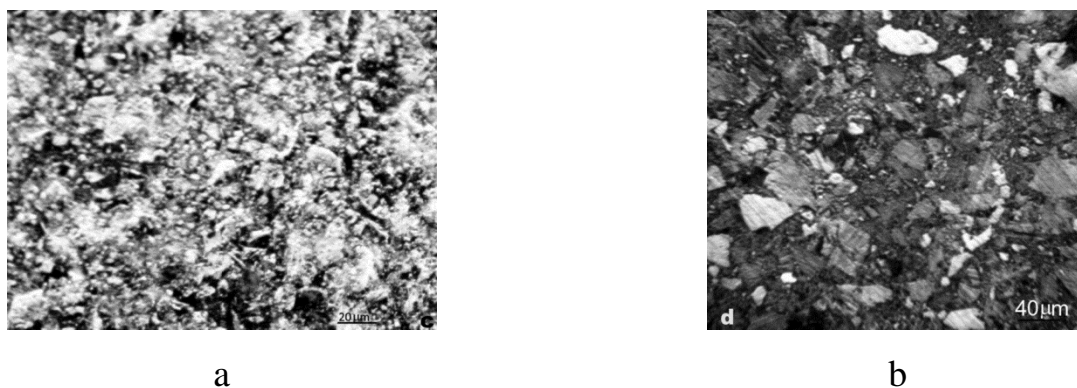


Рисунок 124. Микрофотографии шлифов керамики $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ до отжига (а) и после термообработки (б).

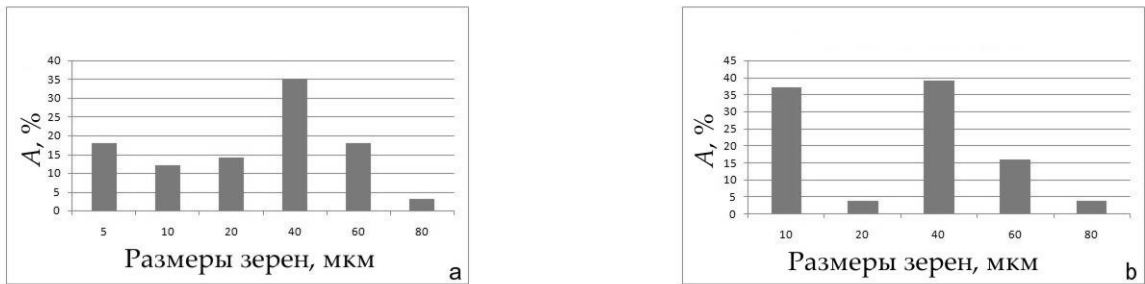


Рисунок 125. Распределение зерен в керамике $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ по размерам. (а) – до отжига, (б) – после термообработки. А – относительная площадь шлифа, занятая соответствующими кристаллитами.

Эти изменения отражаются на плотности керамических материалов, вырастающей до $\geq 98\%$ от рентгеновской. Изменяются и оптические характеристики материалов. Они становятся прозрачными в видимом диапазоне спектра, что для более широкозонного $\text{ZnSe}:\text{Te}$ видно визуально (Рисунок 126) и для всех керамик наблюдается в спектрах светопропускания, показанных на Рисунке 127. Пропускание инфракрасного излучения становится практически однородным (в пределах области прозрачности), а его величины приближаются к характерным для кристаллов соответствующих материалов, уступая им $\approx 10\%$ (Рисунок 128).

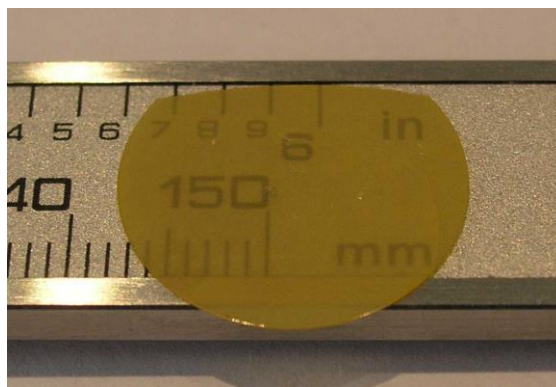
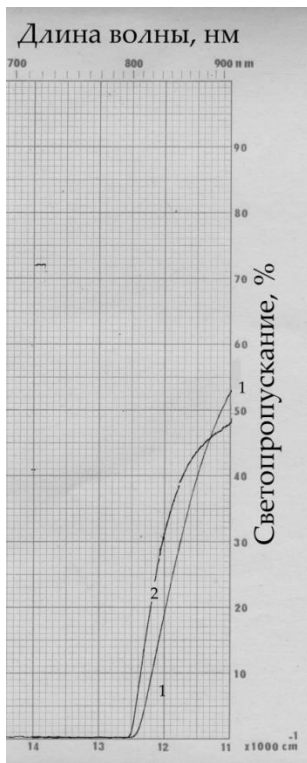


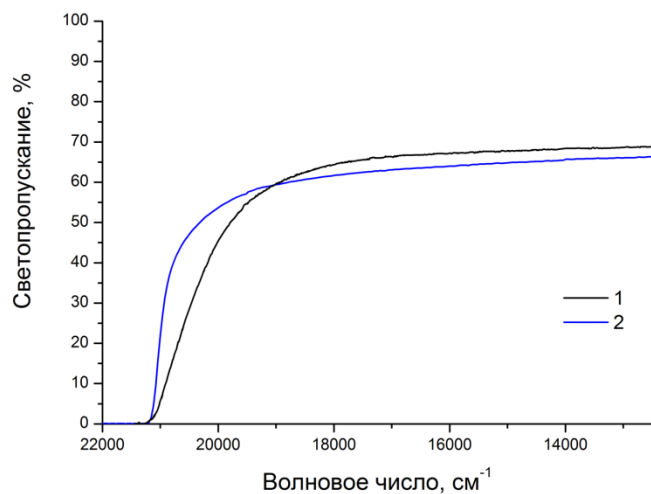
Рисунок 126. Образец керамики $\text{ZnSe}:\text{Te}$, содержащей 0,5 % (ат.) теллура, после отжига при температуре 780 К в течение 30 мин. Поверхности полированы.

Рассмотрение спектров светопропускания керамик в сравнении со спектрами кристаллических образцов (Рисунок 127) показывает, что материалы имеют несколько меньшее (на 5-7 %) пропускание света видимого диапазона. Однако у них есть и преимущества.

Во-первых, примесное размытие фундаментального края поглощения очевидно менее выражено, чем в кристаллах, хотя все образцы приготовлены из исходного сырья с суммарным содержанием посторонних примесей $< 1 \cdot 10^{-3} \%$. Это не связано с процессами прессования, а свидетельствует об очистке материалов от нелетучих примесей при выращивании нанокристаллов из газовой фазы.



a



b

Рисунок 127. Спектры светопропускания (при $T \approx 300$ К) керамик после термообработки в сравнении со спектрами кристаллов. Толщина полированных образцов 1 мм. (a) – $\text{Cd}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$, кривая 1 – выращенный из расплава кристалл, кривая 2 – керамика; (b) – ZnSe:Te с содержанием теллура 0,5 % (ат.), кривая 1 – кристалл, полученный вертикальной зонной плавкой, кривая 2 – керамика.

Во-вторых, сдвиг фундаментального края поглощения, по сравнению с теоретически рассчитанным положением, в длинах волн не превышает 2 нм, тогда как в кристаллах соответствующих составов он может составлять от 5 до 10 нм.

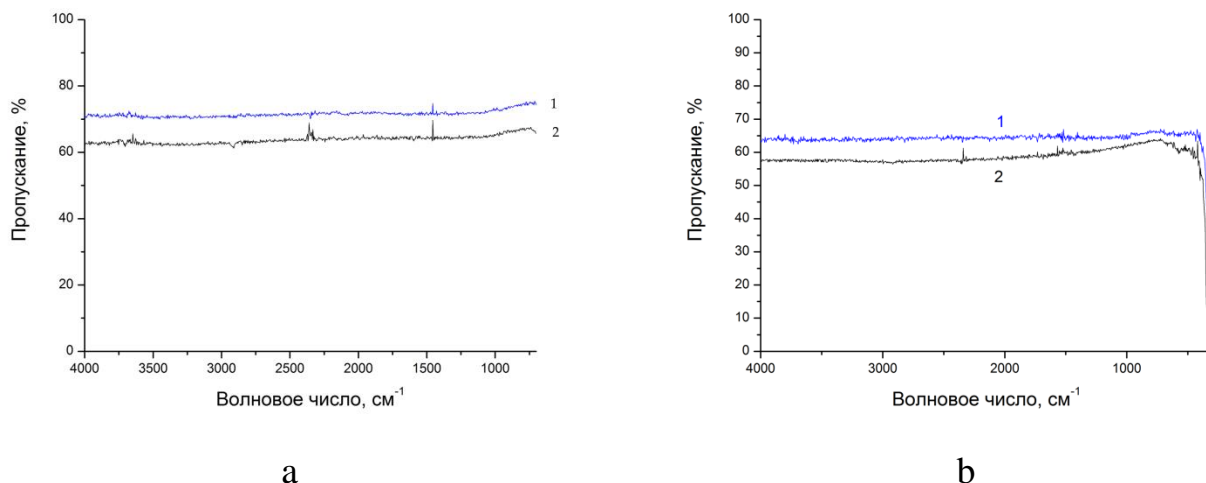


Рисунок 128. Спектры пропускания ИК излучения (при температуре ≈ 300 K) керамиками, прошедшими термообработку, в сравнении с данными для кристаллов, выращенных вертикальной зонной плавкой. Толщина полированных образцов 1 мм. (а) – селенотеллурид цинка с содержанием Te 0,5 % (ат.), кривая 1 – кристалл, 2 – керамика; (b) – $\text{Cd}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$, кривая 1 – кристалл, 2 – керамика.

В ИК спектрах керамик, показанных на Рисунке 128 в сравнении с результатами для кристаллов, выращенных нами из расплава, заметно, так же как и в видимом диапазоне (Рисунок 127), снижение пропускания (≈ 10 % в ИК области) в сравнении с величинами для кристаллических образцов. Оно не может быть объяснено существенным ростом поглощения, так как коэффициенты поглощения всего на порядок выше, чем у соответствующих кристаллов. (Измерения коэффициента поглощения, выполненные аналогично [226] лазерной калориметрией на длине волны 10,6 мкм, дают значения $0,02 - 0,04 \text{ см}^{-1}$ как для CZT, так и для ZnSe:Te , полученных прессованием с последующей термообработкой). Поэтому наиболее вероятной причиной оптических потерь является суммарное рассеяние за счет зернистой структуры керамик, наличия межзеренных границ и некоторого

количества пор. Оно имеет практически равномерный, слабо зависящий от длины волны, характер, так как размеры большинства зерен в рекристаллизованных материалах (Рисунок 125b) превышают масштаб длин волн в рассматриваемом диапазоне. Подобное рассеяние отмечалось и для керамик, приготовленных из микророшков при высоких температурах и давлениях [336-337].

ZnSe:Te в виде объемных кристаллов применяется только как сцинтиллятор. Поэтому при изучении оптических свойств керамик целесообразно рассмотреть и люминесцентные характеристики прессованного селенотеллурида цинка. На Рисунке 129 показаны спектры ФЛ, снятые при оптическом возбуждении при комнатной температуре. Показанные для сравнения кривые для кристаллов ZnSe:Te и CdWO₄, сняты для тех же образцов, которые были использованы при получении спектров, представленных на Рисунке 73 в разделе 5.3.1. Керамический ZnSe:Te имел такие же форму и размеры, как эти образцы. Представленные данные подтверждают наличие люминесцентных свойств как у нанокристаллов, так и у приготовленной из них керамики ZnSe:Te.

В уже упоминавшейся работе [376], описывающей изготовление керамики ZnSe:Te горячим прессованием микророшка с размером зерна ≈ 20 мкм, сравнивается относительный световыход рентгенолюминесценции материала с данными для образца, выращенного из расплава методом Бриджмена. При этом оказывается, что световыход керамики приблизительно на 10 % ниже. В нашем же случае, для керамического материала, полученного из нанорошка, интенсивность ФЛ (при оптическом возбуждении) заметно выше, чем у кристаллических образцов.

Еще один вопрос, заслуживающий детального рассмотрения, это возможное окисление наноматериалов и керамик в процессах их получения. В разделе 3.1 главы 3 показано, что введение газовых примесей в кристаллы II-VI соединений, выращиваемые из расплава – это сложная задача. В первую очередь это относится к O₂ – из-за наличия восстановительных условий в ростовых установках. Например, для введения $\approx 10^{19}$ см⁻³ кислорода в селенид цинка при выращивании его методом Бриджмена под давлением, требуется легирование шихты оксидами цинка

и бора в высоких концентрациях [234, 410]. При выращивании нанокристаллов из газовой фазы в потоке гелия ситуация другая. Хотя инертный газ избавляется от воды и O_2 , однако процесс не дает гарантии полной очистки. Холодное прессование с последующим отжигом в относительно невысоком вакууме создает дополнительные возможности для окисления материалов.

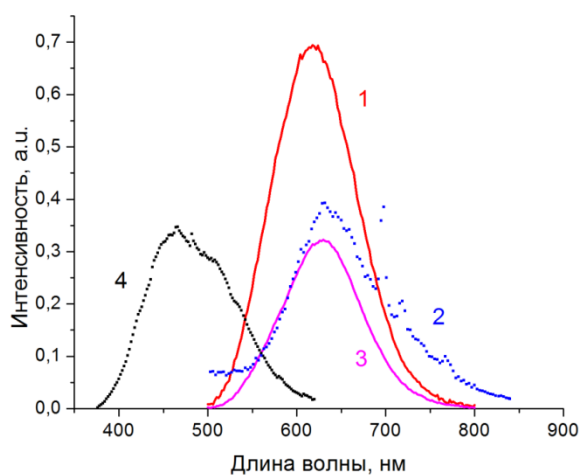


Рисунок 129. Сравнение спектров люминесценции при оптическом ($\lambda=325$ нм) возбуждении, снятых при комнатной температуре. 1 – керамика ZnSe:Te с содержанием теллура 0,5 % (ат.); 2 – кристалл ZnSe:Te с содержанием теллура 0,5 % (ат.), выращенный зонной плавкой; 3 – нанопорошок ZnSe:Te с содержанием теллура 0,5 % (ат.) из второй зоны осаждения; 4 – образец сравнения из кристалла $CdWO_4$. Спектры сняты В. И. Орловым (ИФТТ РАН). Кристалл вольфрамата кадмия выращен Б. С. Редькиным (ИФТТ РАН).

По результатам заказанных нами масс-спектрометрических измерений (“Shiva Technologies”, США) содержание кислорода в исходных материалах, использованных для получения нанокристаллов, было пренебрежимо малым, $\leq 0,6$ ppm, так как сырье представляло собой крошку из кристаллов, выращенных из расплава. В керамиках, прошедших термообработку, концентрация возрастала незначительно, до 2–3 ppm. Отсутствовали и следы оксидов компонентов на рентгенограммах порошков, приготовленных растиранием керамик (Рисунок 123). Однако использованный в масс-спектральном анализе метод испарения материала

для анализа был локальным, поэтому рассматривать его как полную характеристику содержания кислорода в керамиках не представляется возможным. Невысокая чувствительность рентгенофазового анализа также не позволяет исключить окисление полностью. Поэтому целесообразно иметь метод, позволяющий, с разумной чувствительностью, оценивать интегральный уровень окисления готовых керамик.

Процессы взаимодействия бинарных II-VI соединений с кислородом при высоких, $\approx 900 - 1000$ К, температурах исследованы достаточно хорошо. На воздухе и в кислороде сульфиды и селениды цинка и кадмия сгорают с образованием оксидов компонентов. При создании условий, обеспечивающих полное удаление оксидов халькогенов, эти процессы можно использовать в весовых методах определения металлов (см. раздел 2.2. главы 2).

Низкотемпературное взаимодействие II-VI соединений с кислородом исследовано хуже – в основном, для ZnSe в работе [411], где изучено окисление кристаллического селенида цинка на воздухе, при температурах 573-773 К и продолжительности отжига от 0,1 до 155 час. Выполнена инфракрасная спектроскопия окисленных образцов и показано, что на поверхности обнаруживаются ZnO и ZnSeO₃. В [412] химическим осаждением из раствора на подложки из стекла и CdTe получена тонкая пленка CdTeO₃, которая сохраняется при двухчасовом отжиге при 573 К. Возможности количественного определения соединений кислорода из данных ИК спектроскопии в этих работах не исследованы. Процессы же окисления тройных II-VI соединений в научной литературе не рассмотрены.

В спектрах пропускания керамик (Рисунок 128) не отмечается полос поглощения, характерных для ZnSeO₃, CdTeO₃, оксидов селена и теллура, известных из [411, 413]. Поэтому мы исследовали окисление керамик селенотеллурида цинка и теллурида цинка-кадмия, а также, для сравнения, CdTe, при отжиге их на воздухе в температурных режимах, близких к условиям термообработки этих материалов. Толщину полированных образцов выбирали такую же, как и при съемке спектров, показанных на Рисунке 128, то есть 1 мм.

Керамика ZnSe:Te с содержанием теллура 0,5 % (ат.) сначала была подвергнута отжигу на воздухе при температуре 623 К в течение 6 час., а затем 15 час. выдерживалась при комнатной температуре в воздушной среде. На Рисунке 130 кривая 1 – спектр пропускания ИК излучения этим образцом после такой обработки. Видно, что, в сравнении со спектром исходной керамики (Рисунок 128) наблюдается заметный рост пропускания, особенно в области более коротких волн. Такой эффект, вызванный антиотражающими свойствами образующейся при окислении пленки ZnO , отмечался ранее авторами [411]. При этом интерференционные экстремумы практически не фиксируются при имеющемся разрешении спектрофотометра “Specord-M80” по пропусканию (± 1 %) из-за малой толщины пленки. В спектре отсутствуют полосы, характерные для ZnSeO_3 или окисленного селена.

На следующей стадии окисления этот же образец отжигали на воздухе при температуре 723 К в течение 6 час., а затем 15 час. выдерживали при комнатной температуре в воздушной среде. В соответствующем спектре, представленном на Рисунке 130 кривой 2, хорошо видна интерференционная картина, обусловленная наличием пленки оксида цинка. Пленка практически однородна – расчет ее толщины по двум максимумам дает 12 мкм в области более коротких волн, и 11 мкм – в длинноволновой части. Одновременно в спектре отчетливо видны основные линии не полностью гидратированного селенита цинка, известные из [413]: 3436, 1630, 1090 (слабо выражена) см^{-1} и расщепленная полоса с центром при 758 см^{-1} . После съемки образец выдерживали при комнатной температуре на воздухе в течение 120 час. Снятый затем спектр представлен на Рисунке 130 кривой 3, практически не отличающейся от кривой 2. То есть мы не наблюдали отмечавшейся в [411] полной, до $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гидратации ZnSeO_3 при обычных условиях, что, скорее всего, обусловлено малым временем взаимодействия селенита цинка с атмосферной влагой. Только после выдержки образца в дистиллированной воде в течении 5 мин. с последующим естественным высушиванием при температуре 300 К, в спектре (кривая 4 на Рисунке 130) произошли изменения, характерные

для образования кристаллогидрата $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: линии при 3436 и 758 см^{-1} интенсифицировались, а в полосе 758 см^{-1} снялось расщепление.

Поскольку мы не наблюдаем заметной гидратации ZnSeO_3 при его нахождении в обычных условиях (до 120 час.), то спектры пропускания ИК излучения селенита цинка могут быть использованы для количественной оценки содержания кислорода в керамике. При этом можно пренебречь потерями O_2 за счет уноса летучего оксида селена с поверхности образца: в [411] показано, что, даже при отжиге на воздухе, при наличии конвекции в печи, такие потери отсутствуют при температуре 573 К (1800 час.), а при более высоких температурах, до 773 К , наблюдаются только при временах отжига, значительно превышающих времена вакуумной термообработки наших керамик из нанопорошков.

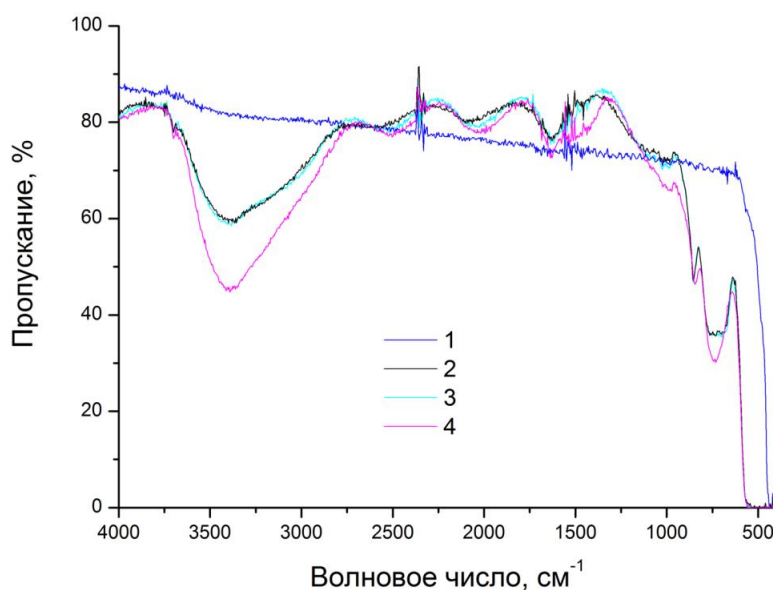


Рисунок 130. Спектры пропускания ИК излучения окисленным керамическим образцом ZnSe:Te , снятые при комнатной температуре. Кривая 1 – после отжига на воздухе при 623 К в течение 6 час. и 15 час. выдержки при комнатной температуре в воздушной среде; 2 – после повторного отжига на воздухе при 673 К в течение 6 час. и 15 час. выдержки при комнатной температуре в воздушной среде; 3 – после дополнительной 120 час. выдержки при комнатной температуре в воздушной среде; 4 – после помещения образца в дистиллированную воду на 5 мин. с последующим естественным высушиванием при температуре $\approx 300 \text{ К}$.

Для количественной оценки содержания ZnSeO_3 в образцах необходима зависимость коэффициента поглощения в одной из интенсивных полос от концентрации селенита цинка. Для ее определения была выбрана стандартная спектроскопическая методика, применяемая при съемке спектров порошков, заключающаяся в приготовлении смеси известного количества исследуемого вещества с пластичным материалом, прозрачным в нужном диапазоне, с последующим прессованием таблеток из смеси. В качестве материала матрицы был выбран KBr , в который добавляли ZnSeO_3 , приобретенный по каталогу “Aldrich”. Селенит цинка дополнительно прокаливали при температуре 800 К (ZnSeO_3 полностью теряет воду выше 773 К [414]). Экспериментальная зависимость концентраций селенита цинка в интервале 0,1÷0,5 % (масс.) от коэффициента поглощения при величине волнового числа 758 см^{-1} подчиняется уравнению (45), в котором C выражено в % (масс.), β – в см^{-1} , постоянные коэффициенты A и B равны 1,108 и –1,946, соответственно. Экстраполяция этих данных в область низких концентраций позволяет, с учетом разрешающей способности спектрофотометра “Specord M80” и толщины исследуемых образцов, оценить предел чувствительности как $0,0009 \pm 0,0003$ % (масс.) ZnSeO_3 . Это дает возможность утверждать, что с такой чувствительностью селенит цинка отсутствует как в объеме, так и на поверхности керамик ZnSe:Te .

Результаты окисления керамики из теллурида кадмия заметно отличаются. На Рисунке 131 представлены спектры пропускания ИК излучения керамическим образцом CdTe , подвергнутым отжигу на воздухе при 623 К с последующей выдержкой в течение 15 час при комнатной температуре в воздушной среде (кривая 1), после точного повторения этого процесса (кривая 2) и после дополнительного отжига при 673 К с последующим хранением при комнатной температуре в течение 15 час (кривая 3).

Изменения формы спектра, регистрируемые в диапазоне волновых чисел $4000 \div 1000 \text{ см}^{-1}$, соответствуют наблюдавшимся в [416] при последовательных отжигах пленок CdO в температурном интервале 523–623 К, где падение пропускания в области длинных волн объясняется поглощением на свободных носителях. Снижение прозрачности в коротковолновом интервале, вероятно, связано с рассе-

янием в образующейся пленке оксида кадмия. В диапазоне $1000\div400\text{ см}^{-1}$ обнаруживаются полосы поглощения, которые можно идентифицировать как линии, обусловленные колебаниями связей Te-O в диоксиде теллура [413] (в частности, при 675 , 621 и 460 см^{-1}). Согласно данным [433], этот спектр соответствует колебаниям связей в мостиках Te-O-Te и Te-O-O в кристаллической структуре $\beta\text{-TeO}_2$. Там же исследовано инфракрасное поглощение α -, γ - и аморфного TeO_2 , что позволяет определять эти фазы ИК спектроскопией. CdO и TeO_2 не взаимодействуют с H_2O [415, с. 24-25, с. 100-101] и при выдержке окисленного образца в дистиллированной воде не происходит изменений в спектре пропускания.

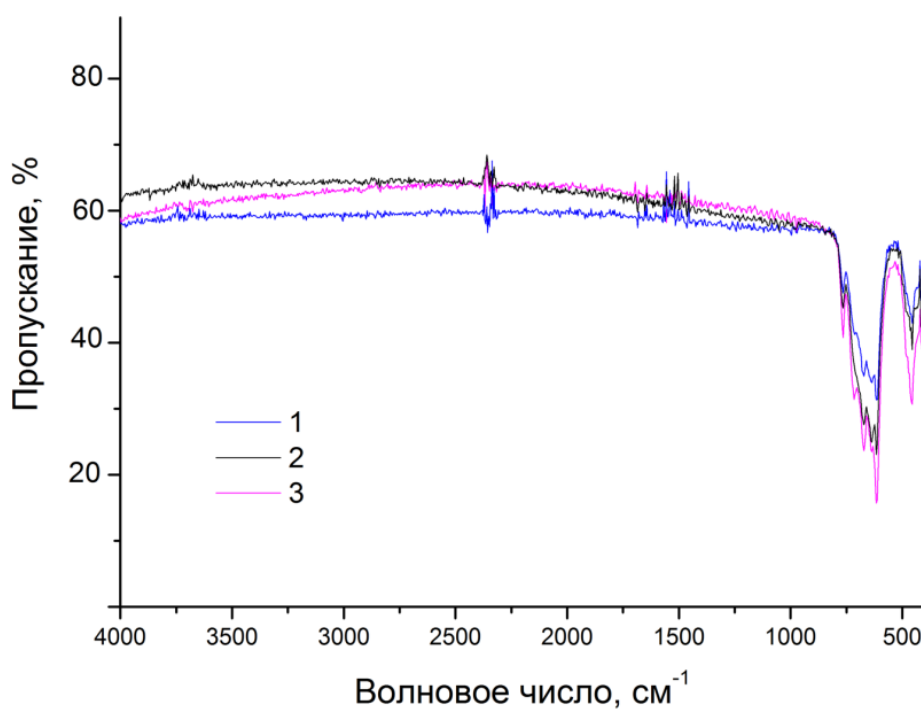


Рисунок 131. Спектры пропускания ИК излучения керамикой из CdTe (при комнатной температуре): 1 – после отжига на воздухе при 623 К с последующей выдержкой в течении 15 час при комнатной температуре в воздушной среде; 2 – после повторения этого процесса; 3 – после дополнительного отжига при 673 К с последующим хранением при комнатной температуре в течение 170 час.

Используя методику определения предела чувствительности, аналогичную уже примененной для окисленных образцов ZnSe:Te , можно показать, что он со-

ставляет $\approx 10^{-3}$ % (масс.) β -TeO₂. С такой чувствительностью эта фаза оксида теллура не обнаруживается в керамиках CdTe как до термообработки, так и после нее. (Для построения калибровочной кривой к этим измерениям в КВг добавляли порошки, представлявшие собой смесь CdO и β -TeO₂, полученную окислением тонко измельченного кристаллического теллурида кадмия).

ИК спектроскопию сложно применить для количественного определения продуктов окисления в керамиках из теллурида цинка-кадмия, так как процессы образования TeO₂, а также оксидов металлов, идут одновременно. При этом в спектрах пропускания наблюдаются полосы поглощения, характерные для диоксида теллура (β), но при малой его концентрации, за которую принята достигнутая в эксперименте отжигом на воздухе при 623 К в течении 6 час., они оказываются размытыми, как показано на Рисунке 132а (кривая 1). Это может быть связано с низкой прозрачностью ZnO при волновых числах ≤ 650 см⁻¹, отмечавшейся в [411, 417] и препятствующей регистрации спектра в соответствующем диапазоне.

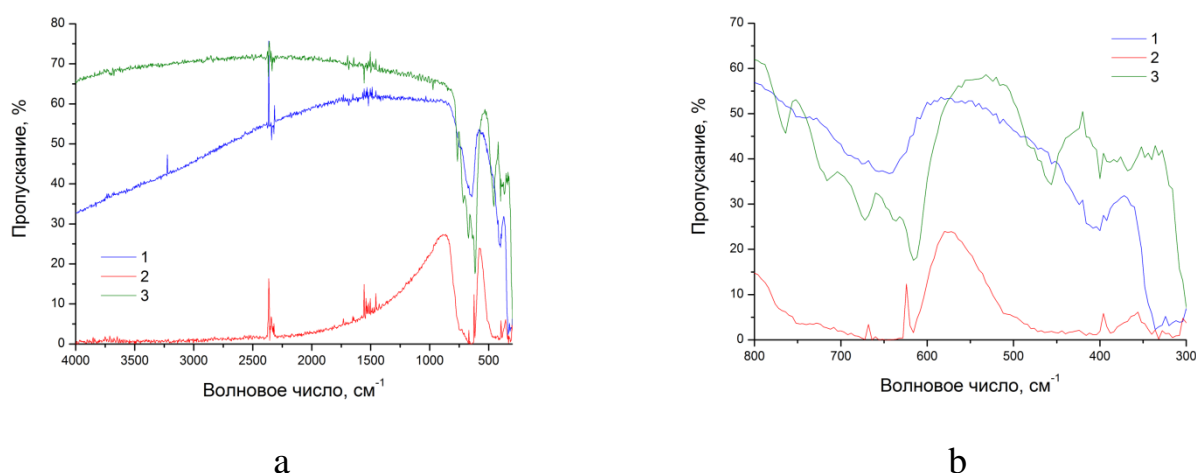


Рисунок 132. Спектры пропускания ИК излучения керамиками из Cd_{0,85}Zn_{0,15}Te (1, 2) и CdTe (3), подвергнутых окислению на воздухе: 1 – при температуре 623 К (6 час.) с последующей выдержкой при комнатной температуре в воздушной среде в течение 15 час.; 2 – тот же образец, отожженный при 673 К (6 час.) с последующим хранением на воздухе в течение 15 час.; 3 - при температуре 623 К (12 час.) с последующей выдержкой при комнатной температуре в воздушной среде в течение 150 час. Спектры сняты при комнатной температуре.

При увеличении температуры отжига (до 673 К) можно выделить линию 621 см^{-1} , как видно на Рисунке 132 (кривая 2). Остальные полосы остаются размытыми, что очевидно при детальном сравнении спектров CZT и CdTe в диапазоне волновых чисел $800\div 300\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 132b). Однако, исходя из результатов изучения окисленных керамик ZnSe:Te и CdTe, и сравнивая спектры специально окисленной керамики $\text{Cd}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ со спектрами пропускания этого материала, снятыми после холодного прессования и термообработки (Рисунок 128b), можно полагать, что окисления прессованных образцов CZT в процессах получения также не наблюдается.

По окончании всей серии экспериментов по окислению керамик образцы со слоем оксидов были растерты в порошки для рентгенофазового анализа. На порошковых рентгенограммах признаков окисления материалов обнаружено не было. Например, на Рисунке 133 показаны результаты исследования образца CdTe, спектр пропускания которого представлен кривой 3 на Рисунке 131, и штрих-диаграмма, соответствующая чистому теллуриду кадмия. Видно, что анализ обнаруживает только CdTe. Сопоставление результатов рентгеновских исследований с данными, полученными спектроскопическим методом, дополнительно подчеркивает высокую чувствительность последнего.

В целом, результаты ИК спектроскопии, масс-спектрального и рентгенофазового анализа согласуются и указывают на практически полное отсутствие окисления CdTe, CZT и ZnSe:Te при прессовании нанопорошков и рекристаллизационных отжигов керамик.

Полученные данные о свойствах керамик определяют основные направления возможного практического использования прессованных ZnSe:Te и CZT.

В случае селенотеллурида цинка это, очевидно, сцинтилляционные применения, аналогично объемным кристаллам. При этом может быть использована не только керамика. Нанопорошки ZnSe:Te, по своим свойствам, могут представлять интерес для создания композитов, например, с органическими матрицами. Подобные материалы уже разрабатываются с наполнителями из нанокристаллов других веществ [409].

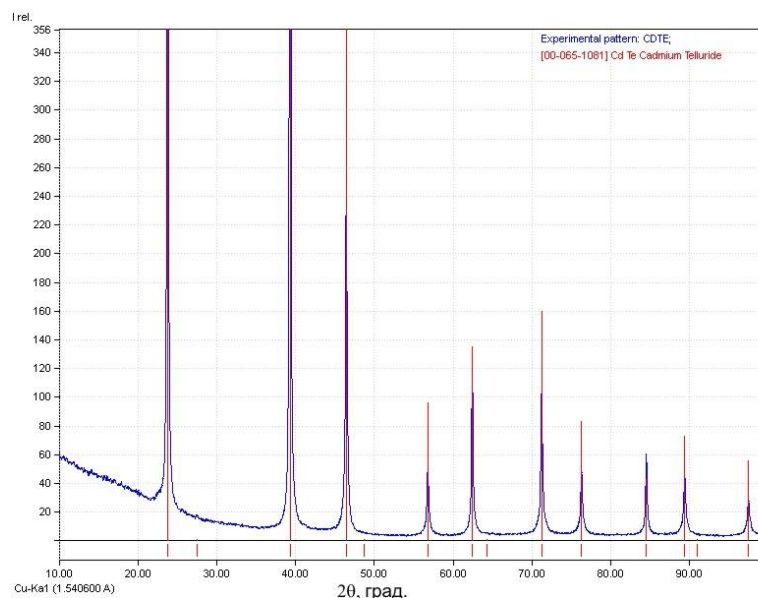


Рисунок 133. Рентгенограмма порошка, приготовленного из окисленного образца керамики CdTe. I – интенсивность в произвольных единицах. Измерения выполнены в секторе элементного и структурного анализа ИФТТ РАН.

В случае теллурида цинка-кадмия можно рассматривать два направления практического использования, аналогичных применениям объемных кристаллов, то есть в полупроводниковых детекторах ионизирующих излучений и в фильтрующей оптике диапазона длин волн 560-840 нм.

Оценка применимости керамики CZT в ПДИИ производилась путем съемки энергетических спектров планарных детекторов с Au/Au контактами от источников гамма 57,9-67,8 кэВ (^{241}Am), 122 кэВ (^{57}Co), 662 кэВ (^{137}Cs) и альфа-излучения 5,5 МэВ (^{238}Pu). Измерения были выполнены С.П. Весновским с сотрудниками в ОАО «ВНИИЭФ-Конверсия». При этом было показано отсутствие радиационного отклика на гамма-излучение. Детектирование же альфа-излучения оказалось возможным с хорошим энергетическим разрешением 12-15 % (FWHM=0,65 МэВ), незначительно уступающим лучшим результатам, достигнутым с использованием ПДИИ из кристаллов CZT (8-10 %). В целом это означает, что на имеющемся уровне развития технологии керамик из теллурида цинка-кадмия, они пока не мо-

гут успешно конкурировать с кристаллами в детекторах ионизирующих излучений.

Иная ситуация в фильтрующей оптике. Рекристаллизованные керамики (Рисунок 134) имеют определенные выше преимущества перед кристаллами при изготовлении аттенюаторов красной области видимого диапазона.



Рисунок 134. Керамический аттенюатор из $\text{Cd}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$.

В частности, нанопорошковая технология позволяет: более гибко использовать варизонные свойства CZT; точнее задавать положение фундаментального края поглощения, определяющего точку нулевого пропускания оптических фильтров; создавать полосу пропускания с формой, более близкой к П-образной, за счет уменьшения примесного размытия фундаментального края в сравнении с кристаллами CZT оптического качества.

5.6. Выращивание из расплава, некоторые свойства и перспективы применения кристаллов бинарных и тройных халькогенидов галлия (II)

Методы выращивания из расплава, в том числе, вертикальная зонная плавка под давлением инертного газа, могут быть успешно применены для получения монокристаллов бинарных и тройных халькогенидов галлия (II). В частности, нами были получены GaSe, $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$, GaS (Рисунок 135) и GaTe (Рисунок 136).

Сульфиды и селениды галлия (II) кристаллизуются в гексагональной модификации $\text{P6}_3/\text{mmc}$. Выращенные нами кристаллы GaSe всегда имеют структуру ϵ -

GaSe (37-931 JCPDS) с параметрами решетки $a=0,3746$ нм и $c=1,5898$ нм, которая может также быть обозначена как β -GaSe [189], а слитки моносulfида галлия - β -GaS (30-576 JCPDS) с параметрами $a=0,3547$ нм и $c=1,5360$ нм. Фазы γ -GaSe и δ -GaSe, отличающиеся от β (ϵ) модификации величиной параметра c (2,392 нм и 3,199 нм, соответственно [189]), равно как и возможные аналогичные фазы для GaS и $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$, рентгенографическим анализом порошков не обнаруживали. Рентгенограммы показаны на Рисунке 137.

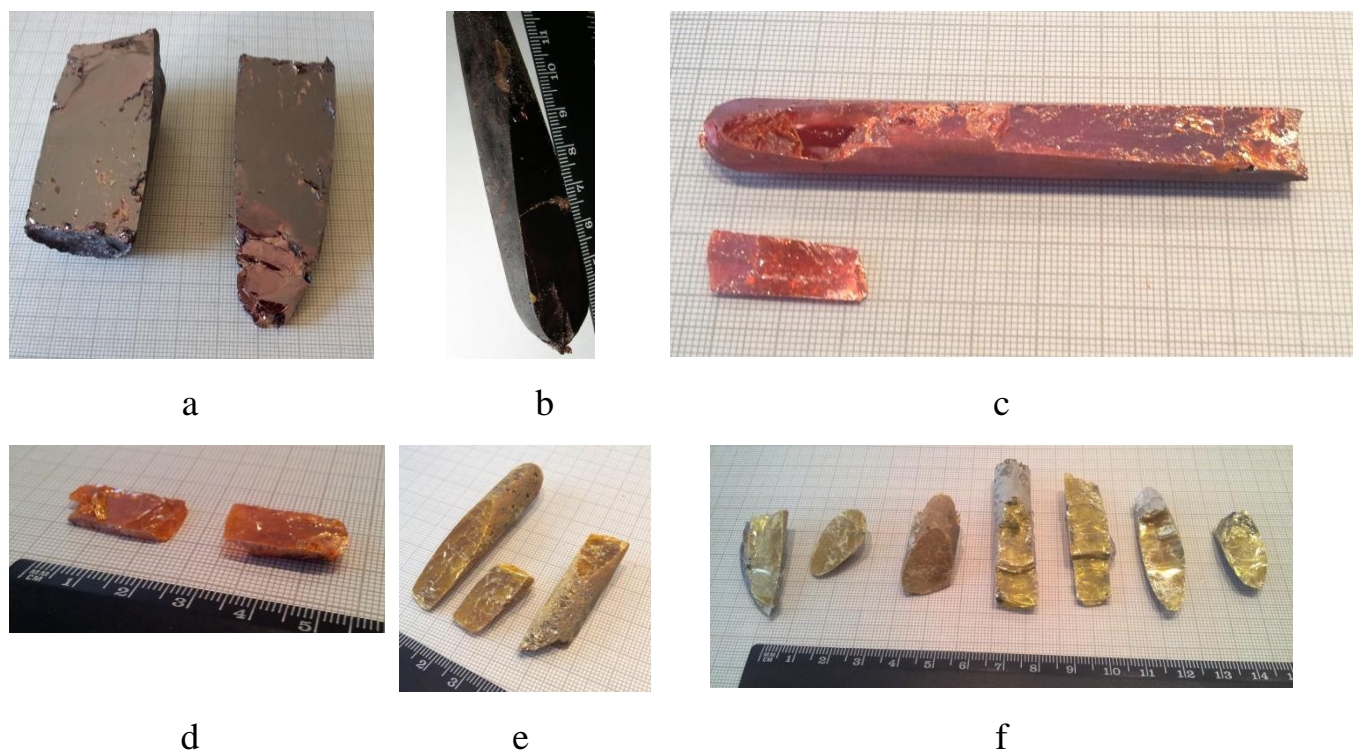


Рисунок 135. Монокристаллы, сколотые по (0001): а, b – GaSe; с – $\text{GaS}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$; d – $\text{GaS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$; e – $\text{GaS}_{0,3}\text{Se}_{0,7}$; f – GaS. Цена деления сетки на (а, с, d–f) 1 мм.

В системе GaS-GaSe существует непрерывный ряд твердых растворов. Анализ параметров решетки, рассчитанных с использованием программ обработки экспериментальных данных рентгеновских дифракционных спектров, показал практически линейное изменение величин a и c с увеличением концентрации серы (Рисунок 138). Таким образом, все компоненты полностью входят в твердые растворы. Энергодисперсионный микрорентгеноспектральный анализ подтвер-

ждает равномерное распределение элементов на сколах по (0001) кристаллов разных составов.

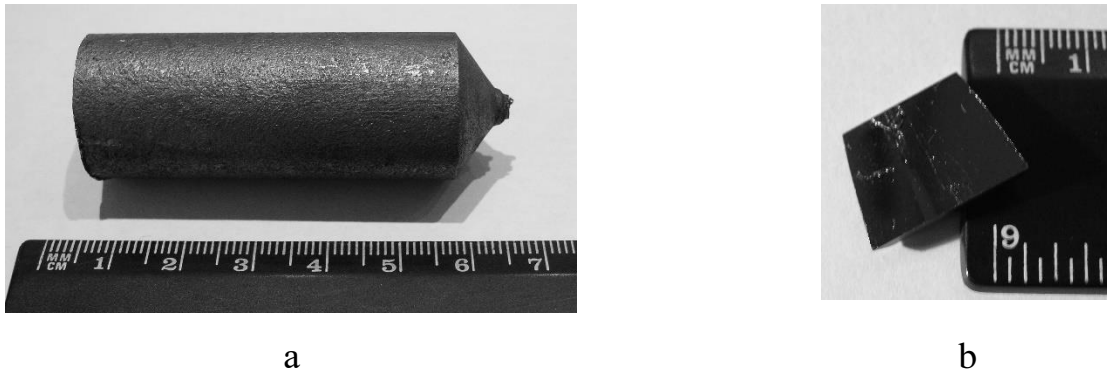


Рисунок 136. GaTe: монокристалл (a) и образец из него (b), сколотый по (0001).

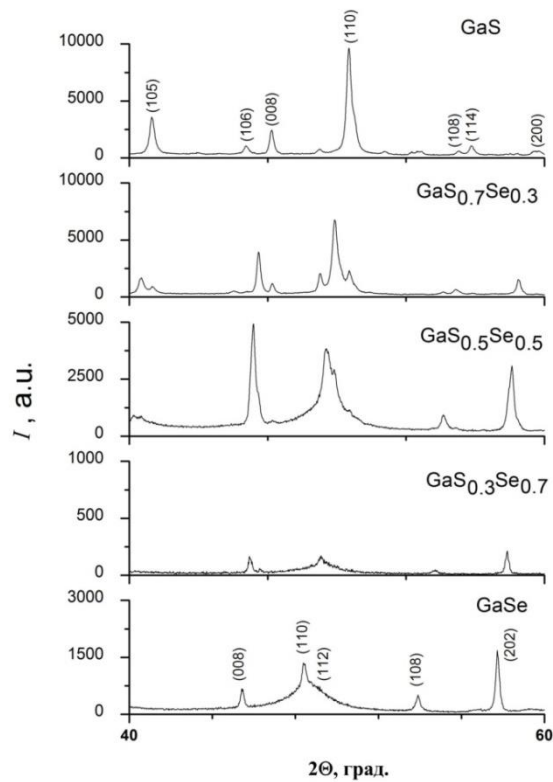


Рисунок 137. Рентгенограммы порошков из кристаллов GaSe, GaS и твердых растворов на их основе. I – интенсивность. Измерения выполнены в секторе элементного и структурного анализа ИФТТ РАН.

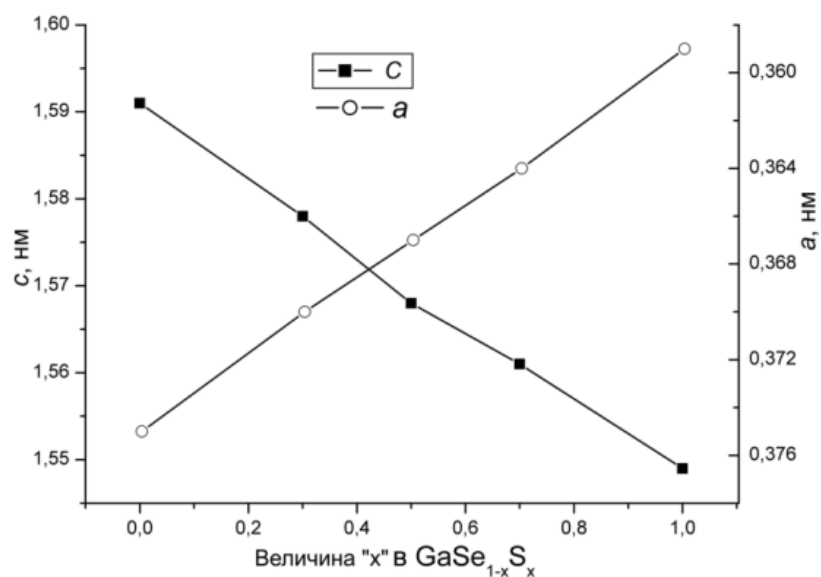


Рисунок 138. Зависимость величин параметров решетки a и c от содержания серы в кристаллах $\text{GaSe}_x\text{S}_{1-x}$ по данным рентгенофазового анализа, выполненного в секторе элементного и структурного анализа ИФТТ РАН.

Эти смешанные кристаллы являются варизонными, что подтверждается путем определения положения края фундаментального поглощения из спектров светопропускания (см., например, Рисунок 139). Оптическая спектроскопия также была использована для подтверждения однородности собственного состава по длине кристаллов — ширина запрещенной зоны, определенная при комнатной температуре, остается постоянной по длине буль в пределах погрешности измерений.

Все полученные кристаллы халькогенидов галлия (II) обладают высокой прозрачностью в инфракрасном диапазоне спектра — уровень оптических потерь практически соответствует отражению от двух сторон, вычисляемому из данных о коэффициентах преломления [189], что подтверждается спектрами пропускания на Рисунке 140. Это одновременно свидетельствует как о низком поглощении ИК излучения кристаллами, так и, косвенно, об их структурном совершенстве — съемка спектров осуществлялась на образцах, приготовленных скалыванием по плоскости спайности (0001). Отсутствие регистрируемого рассеяния света в микронном и субмикронном диапазонах длин волн, а также высокое пропускание длин-

новолнового ИК излучения (Рисунки 139-140) указывает на отсутствие дефектов на сколах и совершенный характер спайности, что характерно для качественных монокристаллов. В качестве примера на Рисунке 141а показан образец GaSe, использованный для измерения спектров, полученный раскалыванием монокристалла, выращенного в направлении, перпендикулярном оси $\langle 0001 \rangle$. На этой фотографии хорошо виден «зеркальный» характер скола. (Особенности ориентирования монокристаллов халькогенидов галлия (II) при выращивании будут обсуждаться ниже).

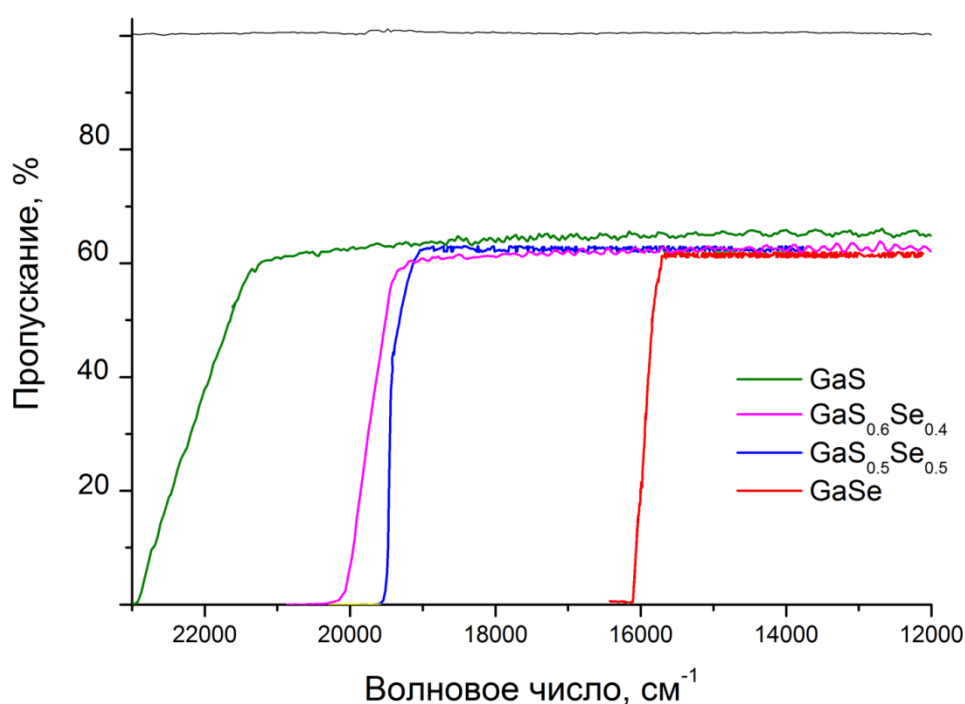


Рисунок 139. Спектры светопропускания сколотых по (0001) образцов толщиной ≈ 2 мм, приготовленных из монокристаллов GaS, GaSe и твердых растворов на их основе. Измерения выполнены при комнатной температуре.

Структурное совершенство монокристаллов GaSe и сульфоселенида галлия подтверждается также невысокой плотностью дислокаций на (0001), за которую принимали плотность ямок, выявленных селективным химическим травлением в растворе брома в метаноле. В большинстве выращенных кристаллов она не превышала $1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. В качестве примера на Рисунке 142а показаны ямки травления

на (0001) GaSe, ряды которых вытянуты вдоль $[2\bar{1}10]$. Аналогичные треугольные ямки ранее наблюдал автор работы [418], описывавший их как небазисные дислокации.

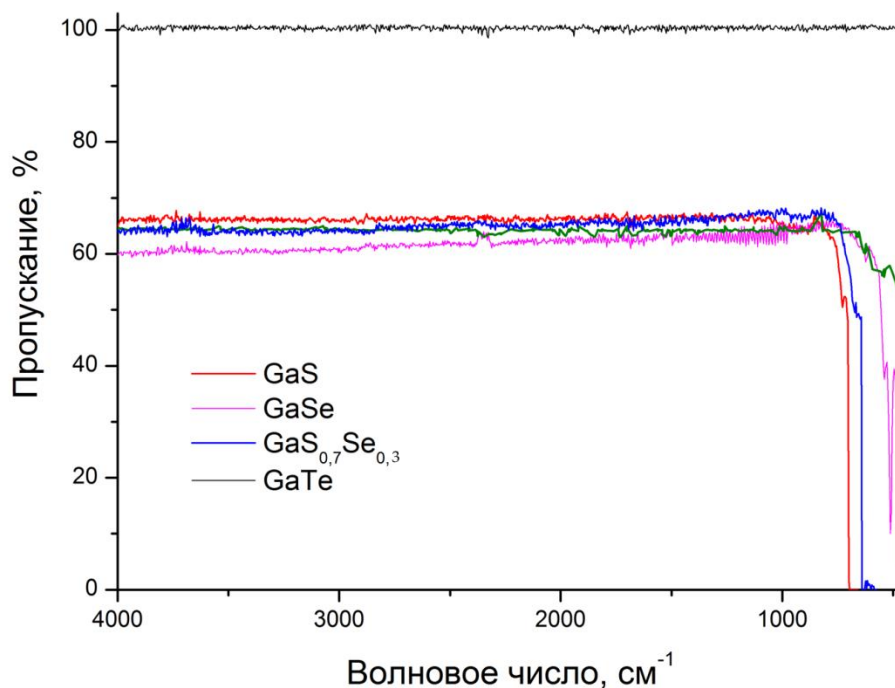


Рисунок 140. Спектры пропускания ИК излучения сколотыми по (0001) образцами толщиной ≈ 2 мм, приготовленными из монокристаллов GaS, GaSe, $\text{GaS}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$, GaTe. Измерения выполнены при комнатной температуре.



a

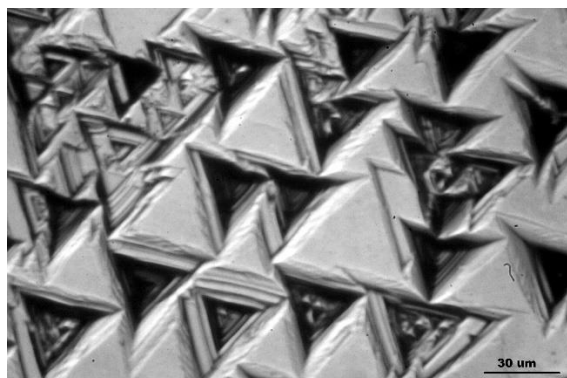


b

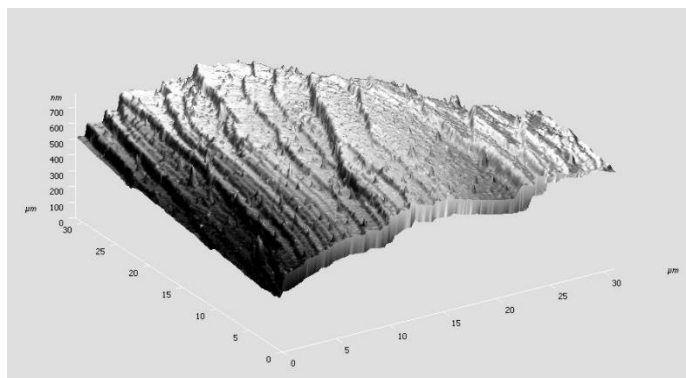
Рисунок 141. Сколы монокристаллов GaSe, выращенных: а – в призматическом направлении; b – практически в направлении оптической оси (с небольшим отклонением).

Действительно, исследование морфологии стенок дислокационных ямок с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) позволяет оценить угол наклона

стенки к (0001) в 60 градусов, что соответствует положению пирамидальных плоскостей в структуре GaSe (Рисунок 142b).



а



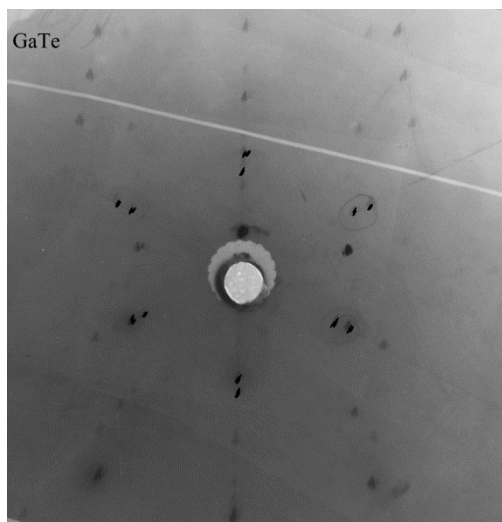
b

Рисунок 142. а – ямки травления на (0001) монокристалла GaSe (фотография получена с помощью оптической микроскопии); б – изображение стенки дислокационной ямки, полученное посредством атомно-силовой микроскопии (АСМ выполнена С. И. Божко в ИФТТ РАН).

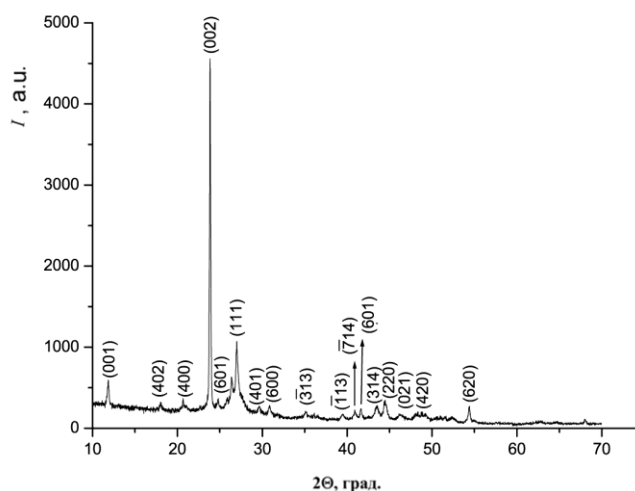
В ряду соединений GaV^{VI} теллурид галлия (II) отличается структурными особенностями, не характерными для GaS, GaSe и сульфоселенидов галлия. GaTe устойчив при обычных условиях в моноклинной модификации, как правило, $C2/m$ с параметрами решетки $a=2,364$ нм, $b=0,4077$ нм, $c=1,046$ нм, $\beta=134.47^\circ$ (JCPDS 44-1127), хотя в научной литературе иногда встречаются описания других моноклинных фаз, также присутствующих в базе данных JCPDS: 75-2220 [382] и 33-571 [419].

Нами было обнаружено, что при выращивании из расплава теллурид галлия, аналогично сульфиду и селениду, кристаллизуется в гексагональной структуре $P6_3/mmc$ с параметрами решетки $a=0,406$ нм, $b=0,406$ нм, $c=1,696$ нм, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, что подтверждается анализом лауэграмм (Рисунок 143а). Такая структура описана в [420]. В нашем случае кристаллы не очень совершенные, с разориентировкой субблоков $\approx 3^\circ$. Эта фаза является метастабильной и полностью переходит в упомянутую выше моноклинную $C2/m$ под воздействием нагрузок, например, при растирании образцов, что подтверждается рентгенофазовым анализом (при-

мер дифрактограммы показан на Рисунке 143b). Однако при скалывании кристаллов по плоскости спайности структурный переход не осуществляется, что позволяет исследовать некоторые свойства гексагональной фазы. Именно так были получены лауэграммы (Рисунок 143а), спектры пропускания ИК излучения (Рисунок 140) в направлении $\langle 0001 \rangle$, и зависимости коэффициента поглощения ТГц излучения от частоты (Рисунок 144). С использованием сколотых пластинок толщиной < 50 мкм была оптически определена ширина запрещенной зоны гексагонального GaTe, составившая $1,650 \pm 0,005$ эВ, что хорошо согласуется с величиной 1,67 эВ, найденной в [382] теоретическим путем.



а



b

Рисунок 143. а – лауэграмма скола GaTe по (0001); b – рентгенограмма порошка, приготовленного растиранием того же образца. Измерения выполнены в секторе элементного и структурного анализа ИФТТ РАН.

Без приложения дополнительных нагрузок метастабильная фаза сохраняется достаточно длительное время – самопроизвольный переход в моноклинную структуру завершается приблизительно через 6-7 месяцев хранения кристаллов и образцов при обычных условиях.

Для объемных кристаллов GaB^{VI} предлагаются различные применения. Например, в работе [419] рассматривается возможность использования их в ради-

ационных детекторах. Низкое поглощение и высокое пропускание излучения ИК диапазона позволяют говорить о возможном изготовлении из кристаллов элементов инфракрасной оптики. Однако на практике распространенным использованием остается рассмотренное в разделе 5.1 изготовление оптических преобразователей частоты из GaSe, применяемых для конверсии ближнего ИК в излучение с длинами волн 10-17 мкм.

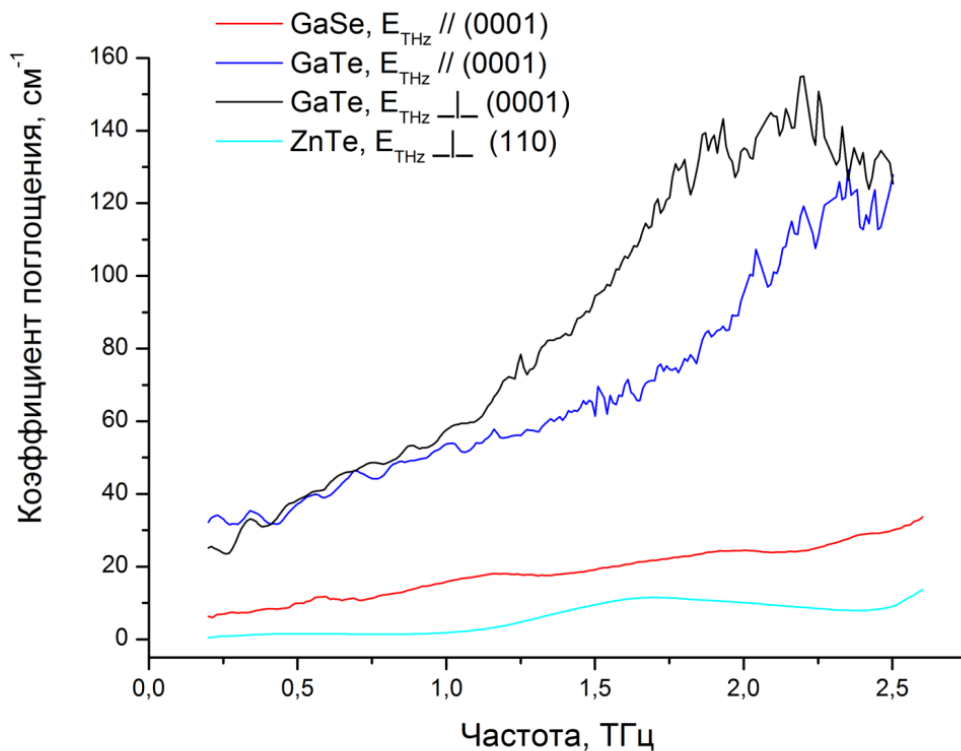


Рисунок 144. Зависимости коэффициента поглощения ТГц излучения от частоты для ориентированных пластинок GaSe, GaTe и ZnTe толщиной 1 мм. Данные для ZnTe соответствуют свойствам одного из образцов, представленным на Рисунке 78. Измерения выполнены Н. А. Николаевым в ИАиЭ СО РАН при комнатной температуре.

Основная причина незначительного применения объемных кристаллов халькогенидов галлия (II) в технике связана с их структурными особенностями. Слоистость кристаллов со слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями в направлении $\langle 0001 \rangle$ значительно осложняет их механическую обработку. Обычно возможны

только скалывание по плоскости (0001) и резка перпендикулярно спайности. Осуществить механическую полировку не удастся. Кроме того, даже при такой обработке, часто наблюдается частичное расслаивание кристалла, приводящее к локальным нарушениям сплошности в его объеме в виде тонких зазоров между отдельными слоями.

Тем не менее, во многих преобразователях частоты использование GaSe необходимо – этот материал остается практически единственным, обеспечивающим конверсию коротковолнового излучения в длинноволновое практически всего диапазона от 5 до ≥ 1000 мкм (за исключением зоны полного отражения 5,15 – 7,81 ТГц) [421]. При этом GaSe имеет высокую оптическую нелинейность ($d_{22}=54,5$ пм/В [365]) и низкие коэффициенты поглощения ИК ($< 0,01$ см⁻¹) и ТГц излучения (Рисунок 144). По квантовой эффективности ОПЧ на GaSe сопоставимы с преобразователями из CdSe (Рисунок 60).

Кристаллы других монохалькогенидов галлия для этих целей пока мало используются, что, в основном, связано с более высокими коэффициентами поглощения ТГц излучения. Например, теллурид галлия, считающийся перспективным для ОПЧ [422], демонстрирует, как показано на Рисунке 144, поглощение на частоте 2,0 ТГц как минимум в пять раз выше, чем у GaSe (наши данные относятся к гексагональному GaTe).

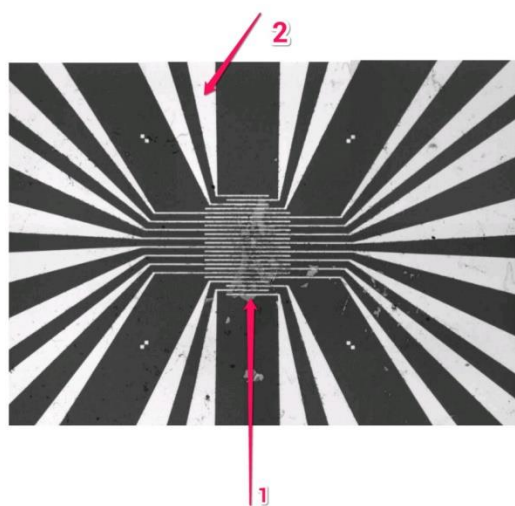
Для изготовления рабочих элементов ОПЧ требуется наклон оптической оси на определенный угол (см. раздел 5.1). В преобразователях из кристаллов, не имеющих слоистой структуры, например, из CdSe, соответствующий угол задается при изготовлении изделия. В ОПЧ из GaSe обеспечить наклон оси при изготовлении невозможно – моноселенид галлия обычно используют в виде сколотых по (0001) пластинок. Угол наклона $\langle 0001 \rangle$ задается поворотом самого нелинейного элемента, что часто требует увеличения его апертуры. В цилиндрических монокристаллах, выращенных в направлении оптической оси (Рисунок 141b), для этого требуется значительное повышение диаметра. Однако такая задача может быть решена существенно проще – за счет роста в призматических направлениях, что

обеспечивает увеличение апертуры при малых диаметрах буль, как показано на Рисунке 141a.

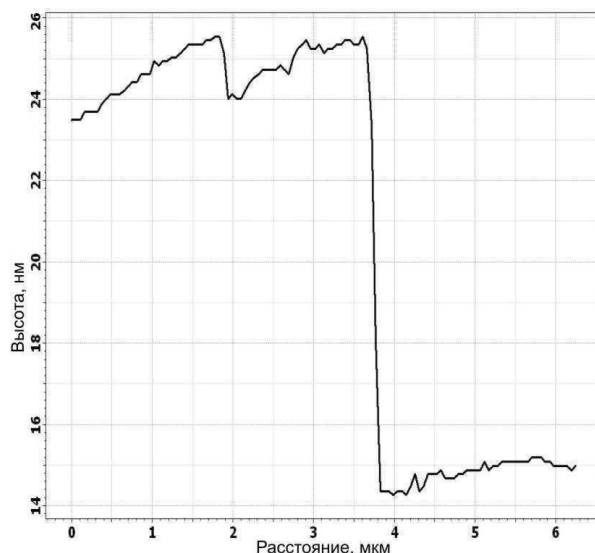
В последнее время возник новый интерес к монокалькогенидам галлия, связанный именно с их слоистой структурой и легкостью эксфолиации монокристаллов до слоев наноразмерной высоты, в том числе, толщиной в одну элементарную ячейку. Отправной точкой исследований двумерных (2D) структур соединений GaB^{VI} , видимо, можно считать появление публикаций о свойствах графена (например, [348]), вызвавших внимание ко многим слоистым материалам, среди которых оказались и халькогениды ряда металлов: молибдена, вольфрама, висмута, галлия.

Для эксфолиации кристаллов GaB^{VI} может быть применен механический подход, аналогичный использованному для получения графена в [348], однако более удобным оказывается разработанный нами химико-механический способ. В этом методе сколотую монокристаллическую пластинку наклеивают одной стороной на основание из глипталя. С противоположной стороны удаляют материал механически, например, с помощью клейкой ленты, до тех пор, пока на основании не останется тонкая фольга. Затем глипталъ растворяют в ацетоне; в растворе образуется взвесь чешуек GaB^{VI} . Полученные таким образом фольги осаждают из раствора на подложки, выбор материала которых зависит от вида работ, планируемых с полученными 2D структурами.

На Рисунке 145a показана фольга моносulfида галлия толщиной ≈ 15 нм, осажденная на кремниевую подложку. На GaS нанолитографически нанесены золотые контакты высотой ≈ 10 нм. График на 145b представляет результаты измерения толщины этой структуры в месте перехода с поверхности фольги на контакт, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии. Образец предназначался для исследования электрических свойств тонких слоев sulfида галлия (II).



а



b

Рисунок 145. а – фольга GaS толщиной ≈ 15 нм (1), осажденная на кремниевую подложку, с нанолитографически нанесенными золотыми контактами (2); b – результаты измерения толщины этой структуры в месте перехода с поверхности фольги на контакт, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии. (АСМ выполнена С. И. Божко в ИФТТ РАН).

Химико-механической эксфолиацией можно получить фольги высотой в одну элементарную ячейку, как показано на Рисунке 146, где представлены образец GaSe на подложке из Si/SiO₂ и результаты измерения его толщины атомно-силовой микроскопией. На таких структурах, совместно с исследователями из University of Sheffield, была изучена фотолюминесценция нанофольг GaSe и GaTe.

Объемные кристаллы монохалькогенидов галлия, при оптическом возбуждении, демонстрируют интенсивную люминесценцию в видимой области при низких, ≤ 10 К, температурах. Уменьшение толщины образцов до ≈ 200 нм практически не влияет на интенсивность ФЛ, однако при дальнейшем утонении фольг интенсивность быстро падает: в интервале толщин $200 \div 7$ нм происходит снижение на 4-5 порядков. На Рисунке 147 показаны данные об интегральной интенсивности (I_I) люминесценции фольг GaTe в спектральной области 695-805 нм и GaSe в диапазоне 595-655 нм, снятые при температуре 10 К, при возбуждении непре-

рывным лазерным излучением с длиной волны 532 нм и интегральной мощностью 2 мВт.

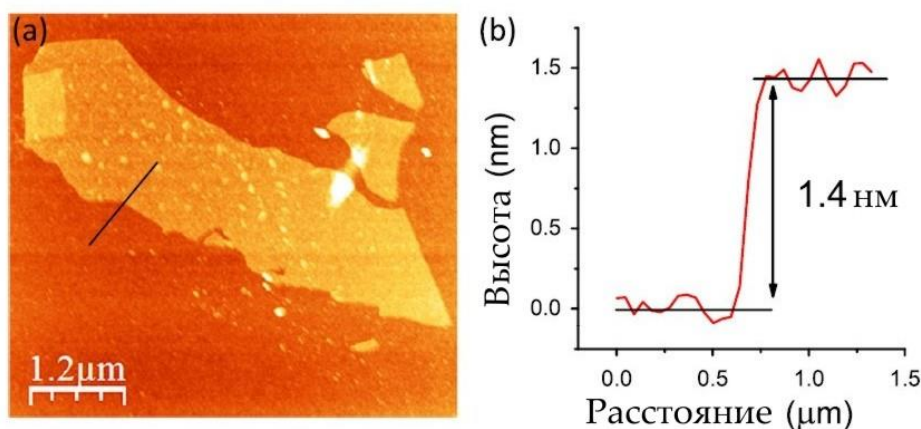


Рисунок 146. а – фольга GaSe на подложке из Si/SiO₂; b – результаты измерения толщины образца атомно-силовой микроскопией вдоль линии, выделенной черным цветом на (a). (АСМ выполнена в University of Sheffield).

Из данных, показанных на Рисунке 147, следует, что, при утонении фольг, экспериментально определенные величины I_l падают быстрее, чем можно было бы ожидать из расчета по уравнению (59) [424] в предположении постоянной квантовой эффективности, то есть значения последней снижаются при уменьшении толщины слоев.

$$I_l = I_v[1 - \exp(-\beta h)] \quad (59)$$

где I_v – интегральная интенсивность люминесценции фольг толщиной 200 нм; h – толщина утоненных фольг; коэффициенты поглощения на длине волны 532 нм β для GaTe (15500 см⁻¹) и GaSe (6200 см⁻¹) взяты из [423].

В исследованиях ФЛ нанофольг GaSe и GaTe, выполненных совместно с коллегами из University of Sheffield, University of Manchester и University of Oxford, также экспериментально показано, что, при помещении таких структур в микрорезонаторы, наблюдается возрастание интенсивности ФЛ в 50-60 раз при

одновременном снижении времени послесвечения приблизительно на порядок. Микрорезонаторы представляли собой диэлектрические зеркала (плоское и вогнутое) из кварцевого стекла с покрытием из 10 пар четвертьволновых слоев $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, охлажденные до температуры 10 К.

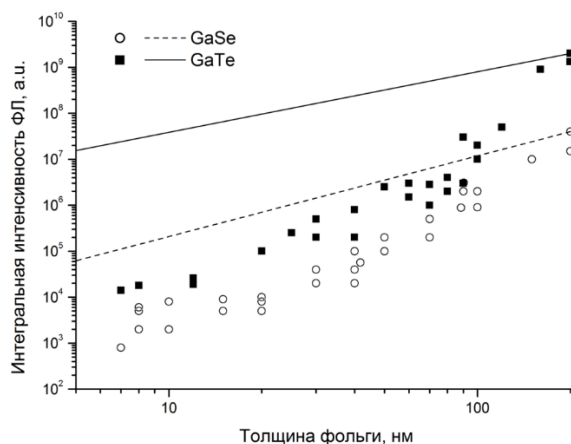


Рисунок 147. Зависимости интегральной интенсивности ФЛ GaSe и GaTe в области 695-805 нм, снятые при $T = 10$ К и возбуждении непрерывным лазерным излучением с длиной волны 532 нм и интегральной мощностью 2 мВт (измерения выполнены в University of Sheffield). Точками показаны экспериментальные данные, сплошной и пунктирной кривыми – результаты расчета по уравнению (59).

Результат, наблюдаемый при возбуждении ФЛ лазерным излучением с длиной волны 532 нм, предположительно обусловлен эффектом Парселла, то есть изменением скорости спонтанного излучения точечного источника света, помещенного в полость резонатора. Возможно, что таким образом определено одно из перспективных направлений применения 2D структур соединений GaB^{VI} в наноисточниках света видимого диапазона.

Другим возможным направлением использования таких структур является создание на их основе однофотонных источников света. Предварительные результаты по наблюдению однофотонного излучения в 2D GaSe уже получены в сотрудничестве с исследователями из University of Sheffield и University of Münster.

5.7. Другие возможности методов получения кристаллов соединений, содержащих летучие компоненты, из расплава под давлением инертного газа. Ограничения на применимость этих способов и альтернативные методики

5.7.1. Халькогениды висмута

Кристаллы халькогенидов висмута, особенно легированные Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 , являются традиционными материалами для изготовления *n*- и *p*-ветвей термоэлектрических преобразователей [350]. В ряду соединений металлов с халькогенами $\text{Bi}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$ можно считать легкоплавкими, так как их температуры плавления составляют 858, 958 и 979 К для Bi_2Te_3 , Bi_2S_3 и Bi_2Se_3 , соответственно [415]. (Литературные данные для Bi_2S_3 отличаются значительным разбросом: 958 К [415], 1113 К [427], 1123 К [428]). Поэтому для выращивания Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 , применяемых в технике, использующей эффект Пельтье, разработаны простые методы [350], наличие которых делает использование кристаллизации под давлением нецелесообразным.

Однако в последние несколько лет возник интерес ко всем халькогенидам висмута и твердым растворам на их основе, как возможным топологическим изоляторам [425-426]. Это применение, пока имеющее преимущественно научно-исследовательский характер, требует достаточно совершенных монокристаллов. В этом случае вертикальная зонная плавка дает хорошие результаты.

Структура кристаллов Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и их твердых растворов описывается как тригональная ромбоэдрическая $R\bar{3}m$ [350, 426, 432] в которой возможен выбор и гексагональной элементарной ячейки [350]. В справочных минералогических таблицах [431, с. 81] синтетический Bi_2Se_3 считается гексагональным, а природные Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 – тригональными. Гексагональные слои Bi и B^{VI} расположены в порядке $\text{B}^{\text{VI}}_{(1)}\text{-Bi-B}^{\text{VI}}_{(2)}\text{-Bi-B}^{\text{VI}}_{(1)}$, где индексы (1) и (2) – обозначения для

разных положений атомов халькогена в решетке. Элементарная ячейка состоит из трех таких комбинаций слоев, расположенных одна над другой. При этом связи между $B^{VI}_{(1)}$ - $B^{VI}_{(1)}$ оказываются слабыми Ван-дер-Ваальсовыми, что определяет слоистость кристаллов и задает спайность по (111) [425-426]. Bi_2S_3 выпадает из этого ряда – кристаллы имеют орторомбическую структуру $R\bar{3}m$ со спайностью по (010) [427, 431, с. 95]. Хотя связи между атомами серы в определенных узлах остаются Ван-дер-Ваальсовыми, слоистость кристаллов менее выражена [427].

В ходе выполнения данной работы были успешно выращены монокристаллы Bi_2S_3 , Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 , имевшие совершенную спайность, как показано на Рисунках 148 (фотографии образцов) и 149 (лауэграммы, снятые со сколов).

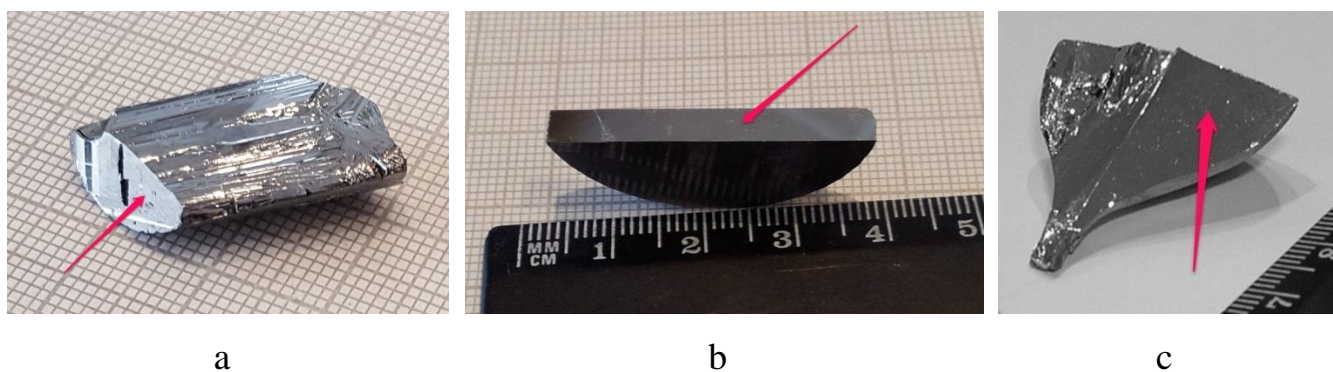


Рисунок 148. Образцы из монокристаллов, сколотые по спайности: Bi_2S_3 (a), Bi_2Se_3 (b) и Bi_2Te_3 (c). Сколы указаны стрелками. Цена деления сетки на (a) 1 мм.

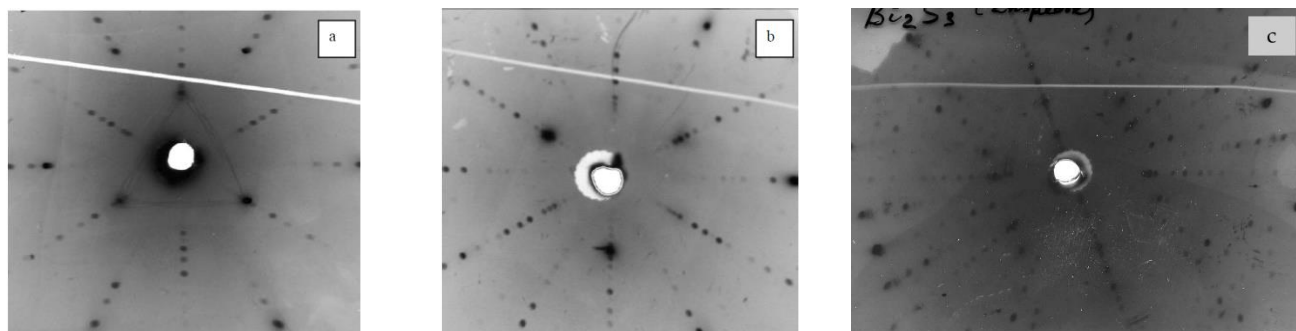


Рисунок 149. Лауэграммы, снятые со сколов (111) Bi_2Se_3 (a), (111) Bi_2Te_3 (b) и (010) Bi_2S_3 (c). Измерения выполнены в секторе элементного и структурного анализа ИФТТ РАН.

Для получения Bi_2S_3 потребовалось уточнить температуру плавления, которая в наших экспериментах оказалась 1070 ± 5 К для соединения, синтезированного из висмута марки Ви-0000 и серы осч 16-5. Состав синтезированного сырья и выращенных кристаллов, по данным рентгенофазового анализа, полностью соответствовал Bi_2S_3 (JCPDS 17-0320).

Практически все авторы работ, описывающих свойства нелегированных кристаллов халькогенидов висмута, выращенных из расплава, указывают на высокую концентрацию точечных дефектов, приводящих к близким к металлическим свойствам материалов. Соединения на основе теллурида висмута обычно демонстрируют проводимость p -типа, а на базе селенида висмута – n -типа [350, 426-427] при удельном сопротивлении $\approx 10^{-3}$ Ом·см. В условиях наших экспериментов кристаллы Bi_2S_3 и Bi_2Se_3 всегда имели n -тип, а Bi_2Te_3 – p -тип проводимости. Удельное сопротивление для всех материалов, измеренное на сколах по спайности четырехзондовым методом при постоянном токе, было на уровне 0,001-0,002 Ом·м. Осуществить точное приведение состава кристаллов к стехиометрическому зонной плавкой для реализации собственной проводимости не удалось. Такие материалы не проявляют свойств топологических изоляторов.

Для наблюдения поверхностной проводимости используют кристаллы тройных халькогенидов висмута, например, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [425]. Также применяется легирование селенида и теллурида висмута медью [429] и другими металлами. Отмечается поверхностная проводимость в некоторых четверных твердых растворах, например, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [430].

Подобные монокристаллы, в частности, $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ (Рисунок 150a), $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{:Cu}$ (Рисунок 150b), $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5}$, $\text{Bi}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{1,7}\text{Se}_{1,3}$ (Рисунок 150 c), $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{:Sn}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{:Er}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{:Ca}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{:Tl}$ (Рисунок 150d) также были успешно выращены зонной плавкой. На тонких, толщиной ≤ 200 нм, ориентированных по (111) фольгах из кристаллов $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ продемонстрирована поверхностная локализация электронов. Сравнение результатов магнитотранспортных измерений с результатами сканирующей туннельной спектроскопии при температуре 35 К на атомно-гладких поверхностях фольг в сверхвысоком вакууме показало, что поверхност-

ные носители в результате загиба зон отделены от объемных слоев обеднения толщиной около 100 нм. Благодаря этому явлению вклад поверхностных электронов в проводимость тонких фольг оказывается определяющим.

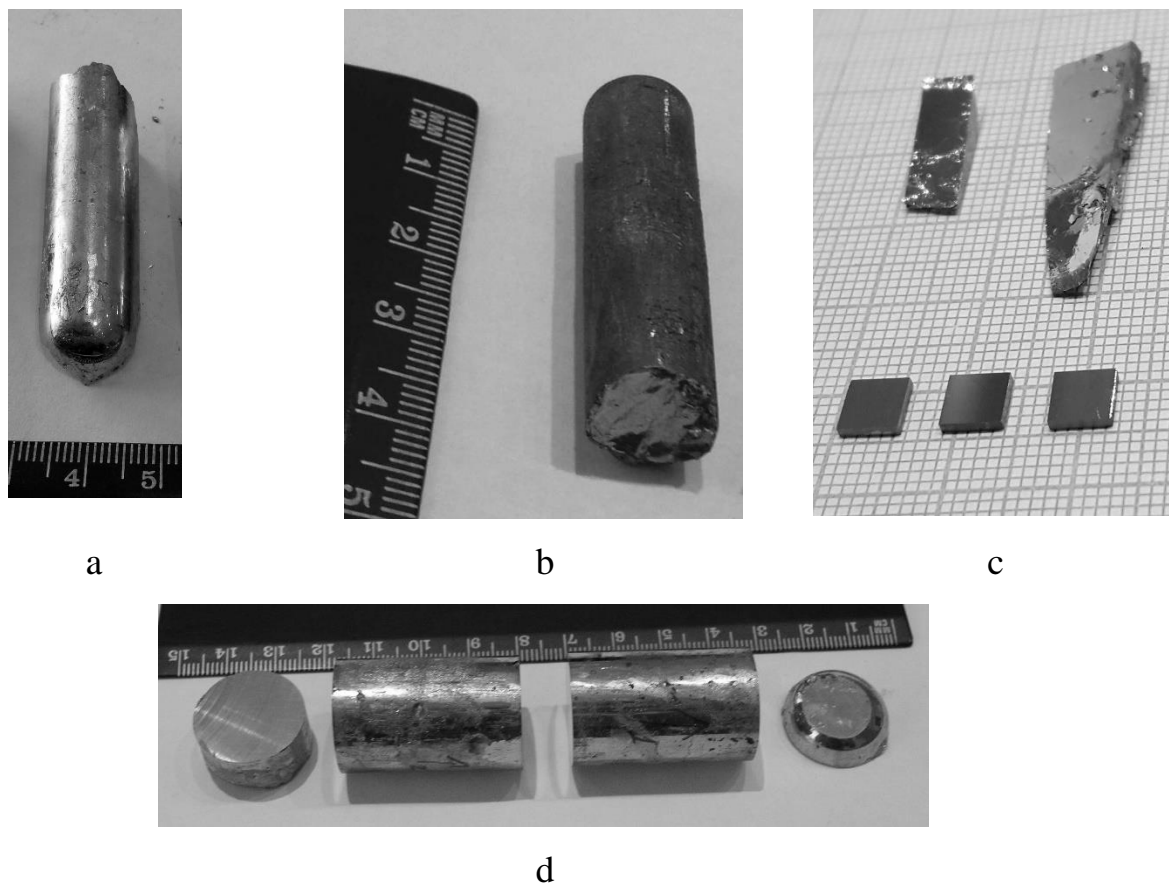


Рисунок 150. Кристаллы $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ (a), $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Cu}$ (b), $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Tl}$ (d) и образцы $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ (c) – сколотые по (0001) заготовки для эксфолиации (вверху) и полированные пластинки, ориентированные в плоскости спайности (внизу). Цена деления сетки на (c) составляет 1 мм.

Выращивание гексагональных монокристаллов $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ позволяло полагать, что методика может быть также применена для получения халькогенидов других элементов, находящихся с висмутом в одной подгруппе периодической таблицы. В качестве примера можно привести выращенные нами монокристаллы AsSbS_3 , имеющие моноклинную структуру.

Суммируя полученные результаты, можно сказать, что рост халькогенидов висмута, в том числе легированных, из расплава под давлением инертного газа,

хорошо подходит для получения монокристаллов, предназначенных для изготовления фольг субмикронной и нанометровой толщины различными способами эксфолиации. На таких структурах могут, в частности, исследоваться транспортные свойства материалов с целью изучения поверхностной проводимости и разработки топологических изоляторов.

5.7.2. Халькогениды свинца

Основные применения халькогенидов свинца, а также твердых растворов на их основе, – это термоэлектрические приборы и приемники излучения ближнего и среднего ИК диапазонов [350, 434-436]. Для этих соединений, имеющих невысокие температуры плавления, разработаны простые методы получения кристаллов из расплава [350]. Распространено и выращивание из газовой фазы [350, 438]. Поэтому получение кристаллов из жидкой фазы под давлением инертного газа представляется нецелесообразным, во всяком случае, для указанных выше применений. Но такой способ может быть востребованным при необходимости выращивания крупных монокристаллов.

В качестве сырья PbSe и PbTe для экспериментов использовали материалы, синтезированные из селена осч 22-4, теллура марки «Экстра» и свинца С-0000. Для выращивания PbS брали готовый реактив осч.

На Рисунке 151 (a-b) показаны PbS и PbSe, изготовленные зонной плавкой для научно-исследовательских целей. Бинарные соединения во всех случаях оказывались однофазными по данным рентгенографического анализа порошков, приготовленных из кристаллов. Выращивание монокристаллов хорошего качества было возможным без использования затравок. Структура PbS, PbSe и PbTe ожидаемо оказывалась кубической (тип NaCl), с совершенной спайностью по {100}. На Рисунке 152 представлена лауэграмма, снятая со скола кристалла PbTe.

Кроме того, этот способ хорошо подходит для выращивания легированных кристаллов халькогенидов свинца. Например, нами были получены булы $\text{PbTe}:\text{Tl}$ с концентрациями примеси от 1 до 2 % ат. (Рисунок 151с). Таллий – единственная известная в настоящее время добавка, в присутствии которой можно наблюдать сверхпроводимость теллурида свинца при температурах $\leq 1,5$ К и содержании Тl $0,3\div 1,5$ % (ат.) [438] . У выращенных нами кристаллов переход в сверхпроводящее состояние обнаруживался при концентрации таллия 1 % (ат.); критическая температура составляла ≈ 1 К. При комнатной температуре эти слитки имели удельное сопротивление $0,001 - 0,0015$ Ом·см, проводимость p -типа, концентрацию дырок $\approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, подвижность носителей заряда $1000 - 1100 \text{ см}^2/\text{В}$. Такие электрофизические характеристики практически не отличались от свойств нелегированных таллием буль PbTe , выращенных с отклонением от стехиометрии к избытку теллура. Только подвижность дырок в отсутствие примеси Тl оказывалась несколько выше, $1500 - 1550 \text{ см}^2/\text{В}$.

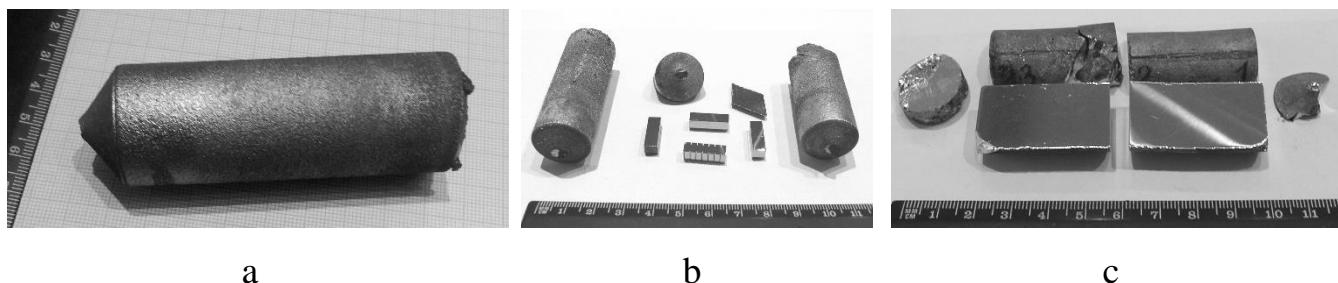


Рисунок 151. Монокристаллы: а – PbS , b – PbSe , с – $\text{PbTe}:\text{Tl}$ с концентрацией таллия 1 % (ат.)

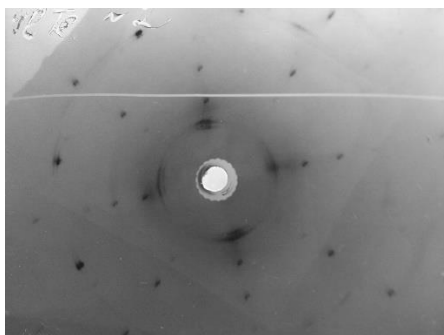


Рисунок 152. Лауэграмма, снятая со скола по $\{100\}$ монокристалла PbTe .

5.7.3. Халькогениды железа и никеля

Еще один ряд халькогенидов металлов, для которого может быть реализовано выращивание из расплава, это сульфиды, селениды и теллуриды железа, кобальта и никеля. В данной работе изготовление кристаллов халькогенидов Co не рассматривается – из этих веществ только CoS синтезировали для легирования им сульфида цинка (см. разделы 5.2 и 5.3.1 этой главы). Под давлением инертного газа были выращены FeSe, FeTe и $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$. Эксперименты по получению таким способом кристаллов сульфида никеля показали, что управление собственным составом этих кристаллов удобнее осуществлять при выращивании кристаллов в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла.

Халькогениды железа представляют определенный интерес для исследования, так как, при отклонении состава от стехиометрии, могут обладать сверхпроводимостью, которая в научной литературе отмечается для FeSe_x и $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ с тетрагональной структурой $P4/nmm$, обычно при избытке железа, а иногда - халькогенов [439-441]. У FeTe_x переход в сверхпроводящее состояние не наблюдают, в том числе и для тетрагональной фазы [442], однако авторы [441] отмечают, что сверхпроводимость для этого соединения возможна и должна быть выражена сильнее, чем у FeSe_x . При атмосферном давлении критические температуры (T_c) переходов в сверхпроводящее состояние $\approx 8 - 15$ К но практически удваиваются при высоких давлениях. Например, для FeSe_x ($x=0,82\div 0,88$) $T_c = 8$ К; замещение части селена теллуром увеличивает T_c до 14 К, а при повышении давления до 1,5 ГПа переход осуществляется уже при 27 К [439, 443]. Появлению сверхпроводящего состояния в этих соединениях, по данным большинства источников, предшествует фазовый переход первого рода при температурах $\approx 60-70$ К, сопровождающийся сменой магнитного упорядочения (см., например [441]). Выше точки перехода халькогениды железа, с понижением температуры, демонстрируют характерный для антиферромагнетиков рост магнитной восприимчивости по закону Кюри-Вейсса [440]. Магнитная структура ниже точки перехода описывается как

«сложная» [441], а иногда – как ферромагнитная [439]. Следует отметить, что литературные данные о температурах всех переходов отличаются заметным разбросом, что может объясняться как различными величинами отклонения составов от стехиометрии, так и качеством исследуемых образцов – в публикациях приводятся результаты, полученные при исследовании синтезированных порошков, поликристаллов, а также монокристаллов, выращенных разными методами.

Из методик, позволяющих изготавливать монокристаллы FeTe_x , FeSe_x и $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$, можно отметить следующие способы: из расплава (по Бриджмену [440, 443] или методом температурного градиента [442]), из раствора в расплаве [440], сублимацией в вакууме [439], йодным химическим транспортом [439]. При этом ростом по Бриджмену, в герметичных ампулах из кварцевого стекла, были получены крупные, диаметром 10 и длиной до 50 мм, кристаллы $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ [440].

С учетом этой информации, представлялось целесообразным провести выращивание кристаллов халькогенидов железа зонной плавкой под давлением инертного газа, так как в этих условиях, как предполагалось, можно получить составы с отклонениями от стехиометрии, требуемыми для наблюдения сверхпроводимости. Эти эксперименты были проведены для FeTe_x , FeSe_x и $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ под давлениями аргона от 1,0 до 3,3 МПа при скоростях движения тигля 4,5-5,0 мм/час. Материалы для исходных загрузок синтезировали из селена осч 22-4, теллура марки «Экстра» и железа карбонильного осч 13-2, которое предварительно подвергали отжигу в динамическом вакууме ($\approx 0,15$ Па) при температуре 525 К. По данным рентгенофазового анализа синтезированный селенид железа соответствовал FeSe (03-0533 JCPDS) с примесью Fe_7Se_8 (33-0676 JCPDS), а теллурид содержал, в основном, $\text{FeTe}_{0,9}$ (07-0140 JCPDS) со следами FeTe_2 (07-0367 JCPDS). Загрузки селенотеллурида железа приготавливали в виде механических смесей из селенида и теллурида этого металла.

Наиболее технологичным из указанных материалов оказался теллурид железа – выращенные були диаметром 20÷28 и длиной 30-35 мм представляли собой монокристаллы тетрагонального $\text{FeTe}_{0,9}$ (Рисунок 153а). Примеси FeTe_2 , присут-

ствовавшей в исходном сырье, не отмечалось в пределах чувствительности рентгенофазового анализа.

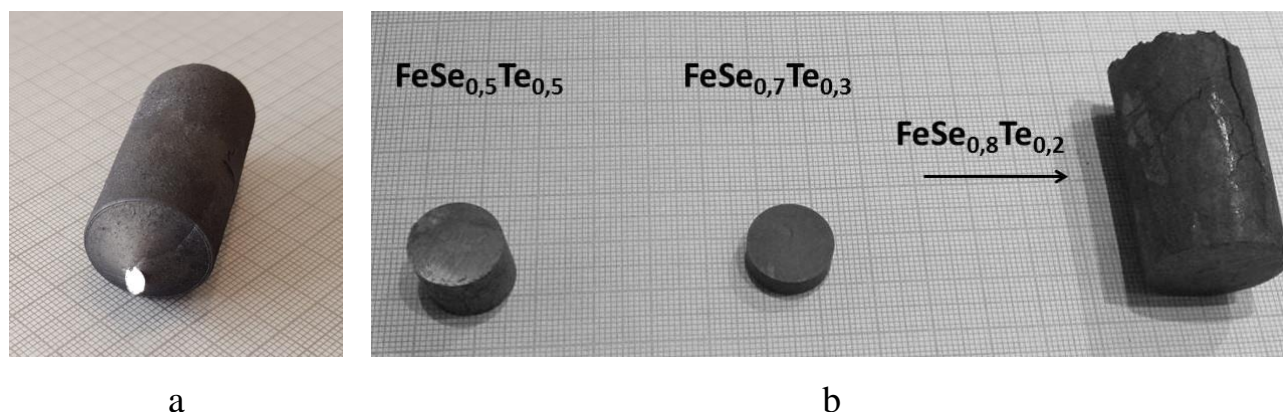


Рисунок 153. Кристаллы $\text{FeTe}_{0,9}$ (a) и $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ (b). Цена деления сетки составляет 1 мм.

Измерения величины сигнала экранировки магнитного поля (Рисунок 154) на образцах из трех кристаллов $\text{FeTe}_{0,9}$ показывают наличие упомянутого выше фазового перехода, температура начала которого ≈ 75 К, что близко к данным, известным из научной литературы.

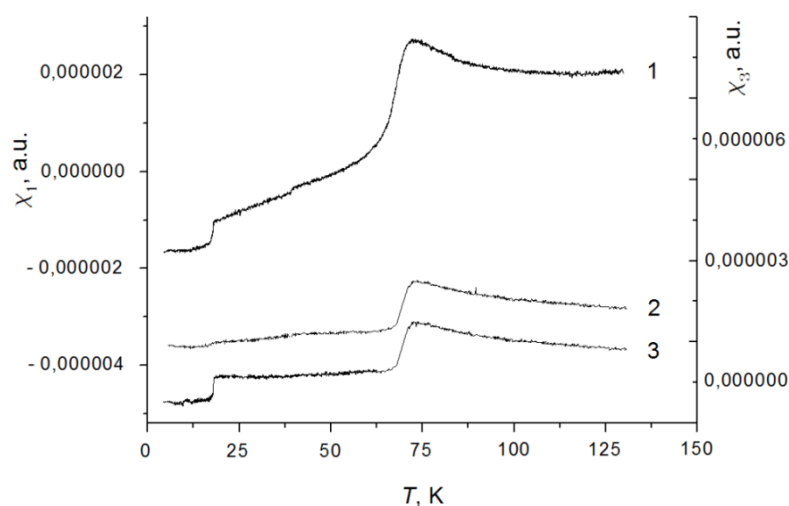


Рисунок 154. Зависимость величины сигнала экранировки магнитного поля от температуры для образцов из трех кристаллов $\text{FeTe}_{0,9}$. Оси ординат слева и справа относятся к данным для кривых 1 и 3, соответственно.

Несколько неожиданным для теллурида железа является изменение характера кривых при температуре ≈ 15 К, сопровождаемое снижением значений сигнала до отрицательных величин. Возможно, это означает переход в сверхпроводящее состояние [441], однако это вопрос требует дополнительных исследований. Хотя во многих научных работах отмечается отсутствие сверхпроводимости у теллурида железа, ее возможность не отрицается полностью [441]. В то же время, FeTe_x становится сверхпроводником при легировании его некоторыми элементами: селеном [440], серой [444], никелем [442], в том числе, при небольших концентрациях добавок. Поэтому сверхпроводимость может быть обусловлена и примесями.

Выращивание монокристаллов FeSe_x зонной плавкой оказалось практически невозможным из-за растрескивания слитков вследствие значительного изменения удельного объема материала при охлаждении, вероятно связанного с твердофазным структурным переходом при 653–730 К из высокотемпературной гексагональной ($P6_3/mmc$) фазы в тетрагональную, стабильную при обычных условиях [445]. Полученный таким образом материал содержал лишь незначительную долю сверхпроводящей фазы с $T_c \approx 7$ К.

В кристаллах $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ (Рисунок 153b) аналогичная картина наблюдалась при $x \geq 0,3$: на фотографиях слитков видно, что при $x = 0,3$ в них появляются внутренние трещины, а при $x = 0,2$ були растрескиваются по всей длине. Получение монокристаллов оказывается возможным лишь при существенно меньших содержаниях селенида железа в составе материала, до значений $x \leq 0,5$. Исследования зависимостей сопротивления и сигнала экранировки магнитного поля от температуры (Рисунок 155), проведенные для образцов $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$, показали, что они являются сверхпроводящими с $T_c \approx 10$ К.

Более существенными ограничения применимости методик выращивания кристаллов из расплава под давлением инертного газа оказываются для получения сульфида никеля. Это соединение интересно наличием перехода «металл-диэлектрик» при охлаждении гексагональной фазы со структурой типа NiAs до

критической температуры T_{cr} . Величина T_{cr} сильно зависит от состава исходной гексагональной фазы NiS_{1+x} , которая никогда не бывает стехиометричной из-за наличия вакансий в подрешетке никеля [446].

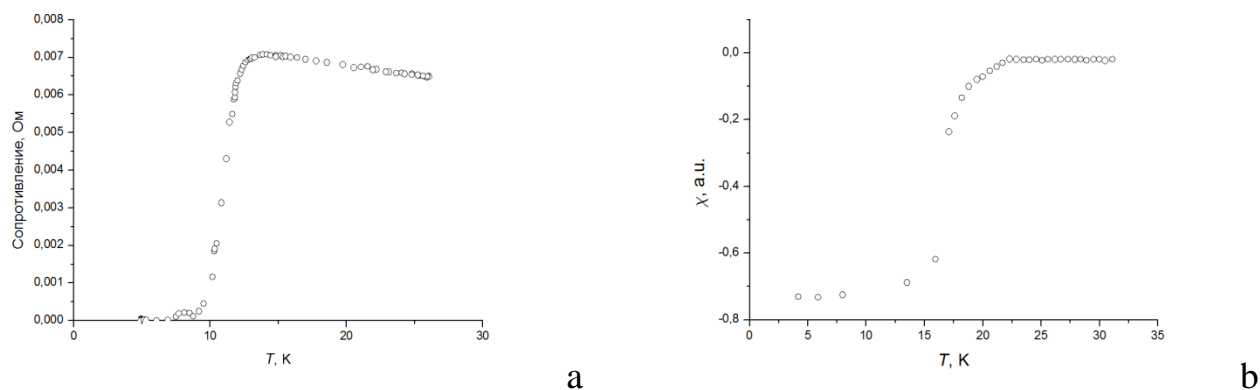


Рисунок 155. Зависимости сопротивления (а) и сигнала экранировки магнитного поля (б) от температуры для образца $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$.

Для выращивания NiS_{1+x} с разными значениями отклонения состава от стехиометрии методы выращивания под давлением инертного газа оказываются неприменимыми, в частности потому, что фиксация составов, отличающихся величинами «х», требует резкой закалки кристаллов.

В качестве альтернативной методики можно предложить выращивание из расплава в герметичных ампулах из кварцевого стекла методом Бриджмена в вертикальном исполнении или методом температурного градиента в горизонтальном варианте. В ходе выполнения данной работы были экспериментально осуществлены оба варианта процесса. В качестве исходного сырья использовали стехиометрические смеси порошков никеля (99,999 %, Aldrich, 26696-5) и серы осч 16-5, помещенные в ампулы, откачанные до $\approx 0,15$ Па.

При росте по Бриджмену ампулы нагревали до 873 К со скоростью 5 град./мин., выдерживали 2 суток, затем повышали температуру до 1273 К со скоростью 50 град./мин. и выдерживали 5-6 час. Потом выращивали кристаллы со скоростью движения ампулы в «холодную» (≈ 670 К) зону печи составлявшей 2 мм/час. Затем ампулу с кристаллом закачивали в воде комнатной температуры.

При росте методом температурного градиента (МТГ) нагрев загрузок в безградиентной зоне проводился аналогичным образом. Затем температуру снижали до 973 К со скоростью 2 град./час, а потом – до 723–773 К со скоростью 50 град./час. От этой температуры кристаллы в ампулах закачивали в воде.

Слитки диаметром 8-13 мм и длиной до 60 мм имели гексагональную структуру (тип NiAs), с параметрами решетки, указанными в Таблице 20, и во многих случаях оказывались монокристаллическими. Произвольная ориентация кристаллов при росте способом Бриджмена приводила к положению $\langle 0001 \rangle$ под углом $\approx 30\text{--}45^\circ$ к направлению вытягивания ампул, а в слитках, выращенных МТГ, это направление располагалась практически перпендикулярно их длинной оси. Только в конце буль образовывались области многофазного материала протяженностью в несколько миллиметров ($\approx 10\%$ от длины слитков). На Рисунке 156 показана фотография кристаллов NiS_{1+x} , выращенных методом Бриджмена.



Рисунок 156. Кристаллы NiS_{1+x} , выращенные вертикальным методом Бриджмена.

Таблица 20.

Параметры решетки (a , c), состав (величина «х» в NiS_{1+x}) и T_{cr} для кристаллов сульфида никеля.

№ кристалла	a^* , нм	c^* , нм	х	T_{cr} , К	Метод
44	0,34394(1)	0,53510(3)	0,0010	252	МТГ
48	0,34386(4)	0,53501(8)	0,0020	240	МТГ
37	0,34385(1)	0,53490(2)	0,0076	212	МТГ
49	0,34376(2)	0,53466(4)	0,0145	219	МТГ
46/1 ^{**}	0,34369(2)	0,53451(5)	0,0304	87	Бриджмена
46/2 ^{**}	0,34332(5)	0,5337(1)	–	79	Бриджмена
25	0,34358(2)	0,53414(4)	0,0357	$< 77^{***}$	Бриджмена
24	0,34318(5)	0,5333(1)	0,0474	$< 77^{***}$	Бриджмена

Примечания:

- 1). * в скобках указан разброс данных в последнем знаке;
- 2). ** 1 – в начальной части, 2 – в конце кристалла;
- 3). *** T_{cr} не определена, так как измерения проводили только при охлаждении жидким азотом.

Определение параметров решетки, приведенных в Таблице 20, проводили по порошковым рентгенограммам, снятым при комнатной температуре на дифрактометре Siemens 500D (излучение $\text{Cu-K}\alpha_1$) в интервале углов $60^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ (измерения выполнены И. И. Зверьковой в ИФТТ РАН). Значения a и c определяли по 15 рефлексам (Рисунок 157).

В научной литературе не удалось обнаружить сведений об определении состава сульфида никеля, за исключением упоминания в [447] гравиметрического метода без его описания. В данной работе для анализа применено окисление материала до NiO с последующим расчетом содержания компонентов в навеске сульфида никеля из данных о массе оксида. Этот подход не отличается принципиально от использованного нами (см. раздел 2.2 главы 2) для определения цинка в

ZnSe или предложенных в [220-221] методик анализа Cd и Zn в CdSe и ZnS, соответственно.

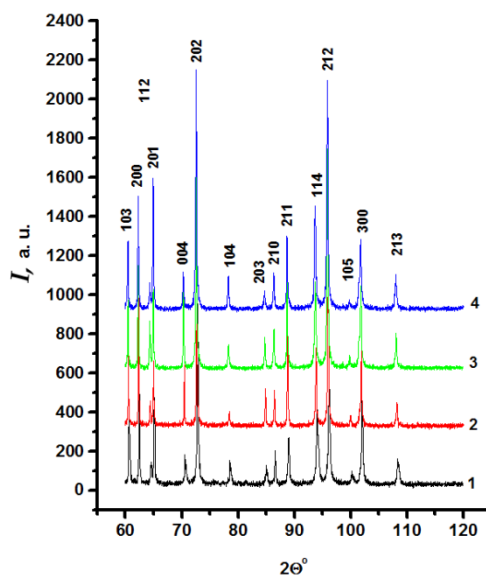


Рисунок 157. Дифрактограммы NiS_{1+x} , №№ образцов в Таблице 20: 24 (кривая 1), 25 (кривая 2), 37 (кривая 3) и 44 (кривая 4).

Однако в случае сульфида никеля окисление при постоянной температуре не применимо из-за особенностей его фазовой диаграммы [448], так как может привести к одновременной потере серы на испарение, при фазовых переходах, и за счет окисления. Поэтому важно было правильно выбрать скорость нагрева и максимальную температуру процесса. Для окисления использовали дериватограф Q-1500D, обеспечивавший погрешности поддержания температуры ± 2 град. и измерения массы $\pm 0,5$ мг. Для навесок массой 200–450 мг это задает ошибку определения величины «х» в формуле NiS_{1+x} на уровне $\leq 0,001$. На первой стадии процесса скорость нагрева была 5 град./мин, а конечная температура составляла 970 – 1010 К. При ≈ 470 К метастабильный NiS_{1+x} со структурой типа NiAs экзотермически переходит в стабильную низкотемпературную фазу; последующие переходы соответствуют фазовой диаграмме «температура-состав» [448]. Окисление начинается приблизительно при 870 К, а при температуре ≈ 970 К происходит частичное плавление образцов с одновременной интенсификацией образования NiO. Дальнейший нагрев приводит к некоторым осцилляциям величин потери

массы, что, вероятно связано с протеканием конкурирующих процессов диффузии кислорода, окисления сульфида никеля и десорбции оксида серы. На этой стадии скорость нагрева снижали до 1 град./час и после 4–5 часов наблюдали стабилизацию массы загрузки. На Рисунке 158 показаны термограммы такого эксперимента для образца из кристалла № 46 в Таблице 20, хорошо отражающие описанный выше процесс.

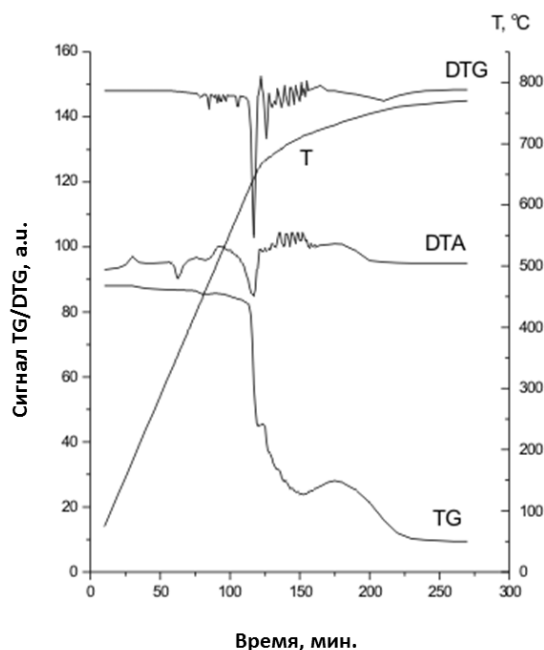


Рисунок 158. Термограммы для образца из кристалла № 46 в Таблице 20. Кривые TG, DTG и DTA – результаты термогравиметрического, дифференциального термогравиметрического и дифференциального термического анализов. Кривая T отражает изменение температуры во времени.

Величины отклонения от стехиометрии («x» в формуле NiS_{1+x}), представленные в Таблице 20, рассчитывали как

$$x = \frac{m_i - (m/M_{\text{NiO}}) \cdot M_{\text{NiS}}}{M_S \cdot (m/M_{\text{NiO}})} \quad (60)$$

где m_i – масса исходного образца; m – масса полученного оксида никеля; M_{NiO} и M_{NiS} – молярные массы NiO и стехиометрического NiS, соответственно; M_S – атомная масса серы.

Точку перехода «металл-диэлектрик» определяли двумя методами. Поскольку этот эффект экзотермический при охлаждении [449], то можно было использовать дифференциальный термический анализ. Предварительную калибровку термопары Pt/Pt-Rh10 проводили по температурам кристаллизации воды (273 К), ртути (235 К) и метанола (180 К). После этого определяли точки перехода при охлаждении образцов жидким азотом.

Данные, практически совпадающие с этими результатами, представленные в Таблице 20, были получены путем измерения удельного сопротивления четырехточечным методом на постоянном токе (Рисунок 159) при охлаждении образцов жидким азотом. Значения T_{cr} , полученные при нагреве тех же образцов были на 8–10 градусов выше. Гистерезис также можно было наблюдать при измерении зависимостей магнитной восприимчивости от температуры (Рисунок 160).

Полученные результаты позволяют построить зависимости величин параметров решетки (Рисунок 161a) и температуры перехода «металл-диэлектрик» (Рисунок 161b) от «х» и сравнить их с имеющимися литературными данными.

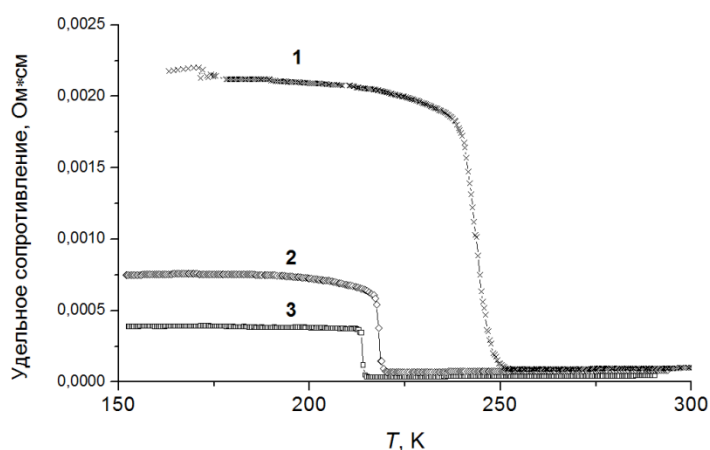


Рисунок 159. Зависимость удельного сопротивления от температуры для образцов из кристаллов № 44 (кривая 1), № 49 (кривая 2) и № 37 (кривая 3).

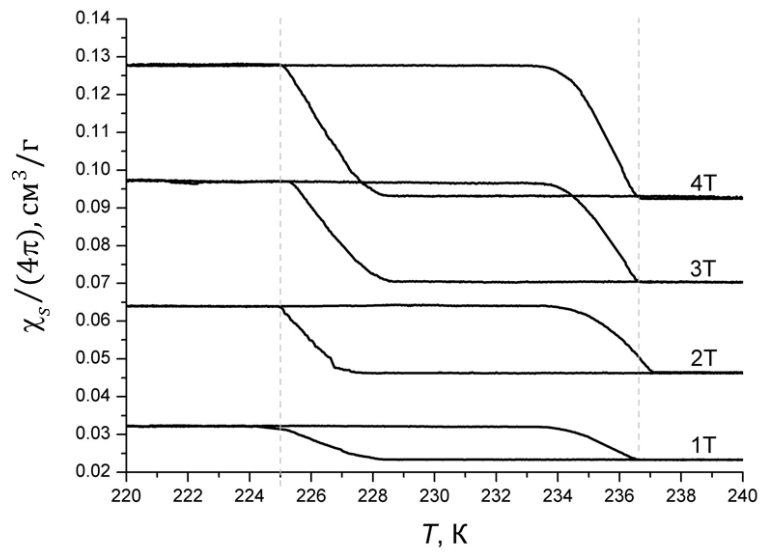


Рисунок 160. Зависимость удельной магнитной восприимчивости от температуры для образца из кристалла № 48 в Таблице 20. На кривых указаны значения магнитной индукции в Тл. (Измерения выполнены в Imperial College, London).

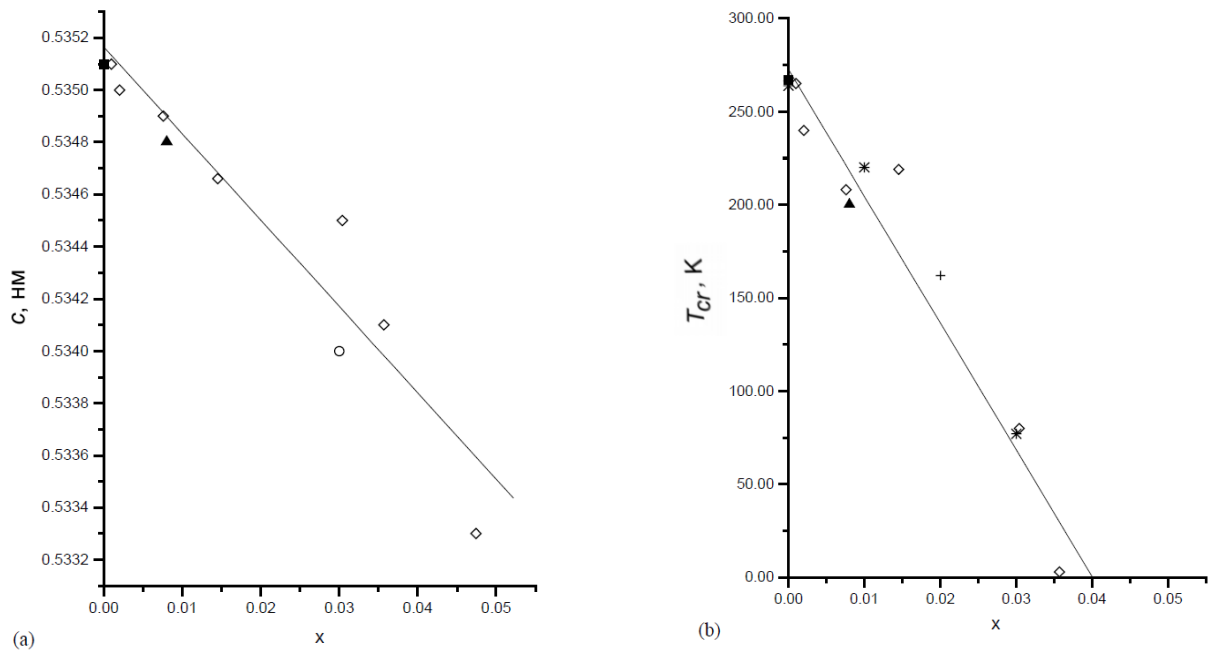


Рисунок 161. Зависимости c (a) и T_{cr} (b) от величины « x » в NiS_{1+x} . (\diamond) – наши результаты, ($*$) – [446], (\blacksquare) – [450], ($+$) – [449], (\blacktriangle) – [447], (\circ) – [451].

5.7.4. Другие халькогениды. Оксиды и фториды металлов

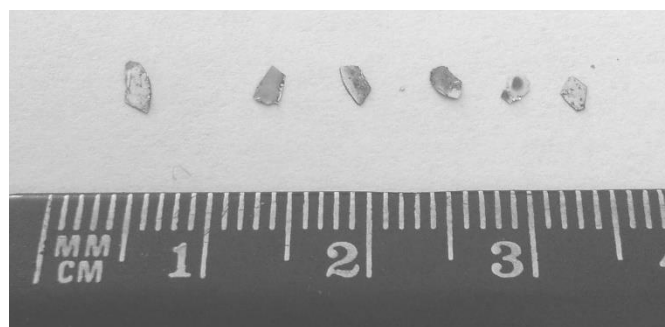
Рассмотренные в разделе 5.7.3 ограничения на применимость методов выращивания кристаллов из расплава под давлением не исчерпываются сложностью получения халькогенидов железа и никеля с заданным собственным составом. Есть соединения, для которых основные методики роста, рассматривавшиеся в этой работе, полностью непригодны. К ним можно отнести халькогениды, разлагающиеся до плавления при технически доступных давлениях инертного газа (например, NbSe_2 , Cr_xNbS_2), либо, аналогично $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ при $x < 0,5$, демонстрирующие значительные изменения удельного объема при охлаждении кристаллов (например, Sb_2Te_3). В некоторых случаях установить причины, препятствующие достижению требуемых результатов, точно установить не удастся. Так, при выращивании In_2Se_3 , возможно получение монокристаллов (Рисунок 163а), а близкий по свойствам Ga_2Se_3 удастся приготавливать только в виде поликристаллических слитков. При этом, для всех монохалькогенидов галлия и твердых растворов на их основе, выращивание из расплава под давлением можно рекомендовать как один из основных методов получения монокристаллов (см. раздел 5.6). Рост же InB^{VI} в аналогичных процессах обычно дает поликристаллические слитки.

В большинстве случаев для соединений, качественные кристаллы которых не могут быть выращены из расплава под давлением, имеются или могут быть предложены альтернативные способы. Например, Sb_2Te_3 успешно выращивают методом Чохральского [350]; сверхпроводящий NbSe_2 – химическим транспортом, используя йод в качестве транспортирующего агента [452]; этот же способ успешно применяется для получения гелимагнетика Cr_xNbS_2 , представляющего собой продукт интеркаляции гексагонального NbS_2 ионами хрома [453-454]. Для некоторых халькогенидов металлов, в ходе выполнения данной работы, проведена экспериментальная проверка альтернативных методов и показано, что, в ряде случаев, они нуждаются в дополнительном исследовании. Например, йодным транспортом действительно можно вырастить монокристаллы NbSe_2 (Рисунок

162a) и получить интеркалированный Cr_xNbS_2 с $x \approx 1/3$. Однако замена, в последнем случае, типового одностадийного процесса [454] на двухступенчатый с промежуточным синтезом йодидов компонентов, позволяет выращивать и монокристаллы стехиометрического (в пределах точности микрорентгеноспектрального анализа) $\text{Cr}_x\text{NbS}_{2-x}$ (Рисунок 162b).



a



b

Рисунок 162. Монокристаллы NbSe_2 (a) и $\text{Cr}_{0,26}\text{NbS}_{1,74}$ (b), выращенные химическим транспортом. Цена деления сетки на (a) составляет 1 мм.

С другой стороны, набор халькогенидов металлов, монокристаллы которых можно выращивать из расплава под давлением инертного газа, конечно гораздо шире ряда соединений, детально рассмотренного в этой работе. Например, эти методы позволяют, как уже упоминалось выше, выращивать $\text{In}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$ (Рисунок 163a). Также могут быть изготовлены кристаллы монохалькогенидов олова, во всяком случае, SnS , SnS:Eu , SnSe и SnTe (Рисунок 163c) были нами получены. Из существующих дихалькогенидов олова, для экспериментальной проверки применимости зонной плавки под давлением, был выбран SnSe_2 , успешно выращенный в виде монокристаллов (Рисунок 163b).

Возможности роста из расплава под давлением инертного газа на примененном в этой работе оборудовании не исчерпываются только широким набором халькогенидов металлов. Аналогичным образом могут быть выращены кристаллы некоторых фторидов, и, несмотря на использование графита для изготовления внутренних деталей ростовых установок, даже отдельных оксидов металлов.

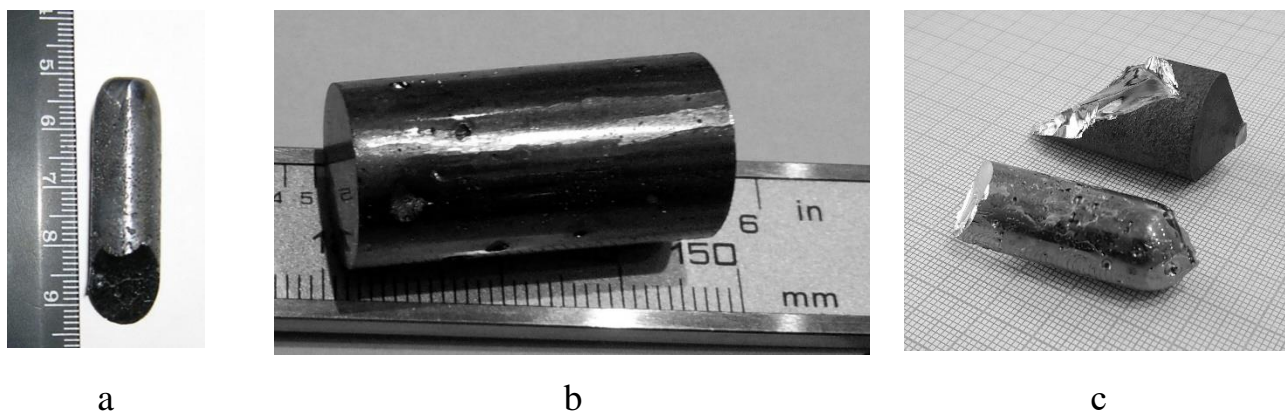


Рисунок 163. Кристаллы In_2Se_3 (a), SnSe_2 (b) и SnTe (c), выращенные зонной плавкой под давлением аргона. Цена деления сетки на (c) составляет 1 мм.

Из фторидов металлов нами были выращены монокристаллы PbF_2 и CeF_3 (Рисунок 164). В этом случае был применен метод Бриджмена, более удобный, чем зонная плавка, при необходимости получения небольших слитков. Оба материала, при температурах вблизи точек плавления (1095 К и 1705 К для PbF_2 и CeF_3 , соответственно), реагируют с графитом, что приводит к частичному восстановлению металлов и образованию их включений в булях. Для получения стехиометричных кристаллов потребовалось заменить тигли на стеклоуглеродные и проводить процесс под давлением (2,5-3,3 МПа) смеси аргона и фтора, содержащей $\approx 0,1$ % (мол.) F_2 . При скоростях движения тигля $3 \div 4$ мм/час были выращены були оптического качества, что можно проиллюстрировать спектрами пропускания ИК излучения (Рисунок 165). Как и при получении халькогенидов металлов, кристаллы фторидов можно легировать в процессе роста. В ходе экспериментов нами были приготовлены $\text{PbF}_2\text{:Sm}$, $\text{PbF}_2\text{:Tb}$, $\text{PbF}_2\text{:Tb:Hg}$, содержавшие 0,5÷1,0 % (масс.) указанных добавок. Внесение примесей проводили путем введения порошков SmF_3 , TbF_3 и HgF_2 в исходные загрузки с последующей механической гомогенизацией смесей. Также, на примере системы $\text{CeF}_3\text{-CeCl}_3$, показана возможность получения твердых растворов фторидов методом Бриджмена, а именно, были выращены кристаллы $\text{CeF}_{1-x}\text{Cl}_x$ с $x \leq 0,08$.

Получение оксидов металлов из расплава под давлением инертного газа на таком оборудовании, очевидно, значительно сложнее, а использование графитовых тиглей в этом случае невозможно.

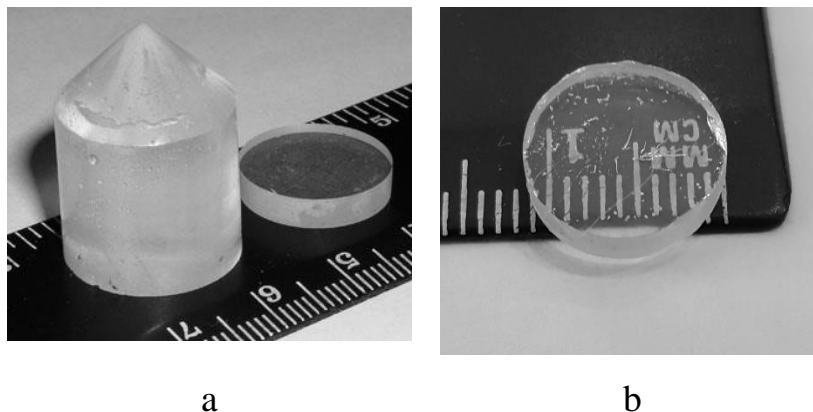


Рисунок 164. (a) – PbF_2 , кристалл и отрезанный от него диск с полированными поверхностями; (b) – образец из слитка SeF_3 .

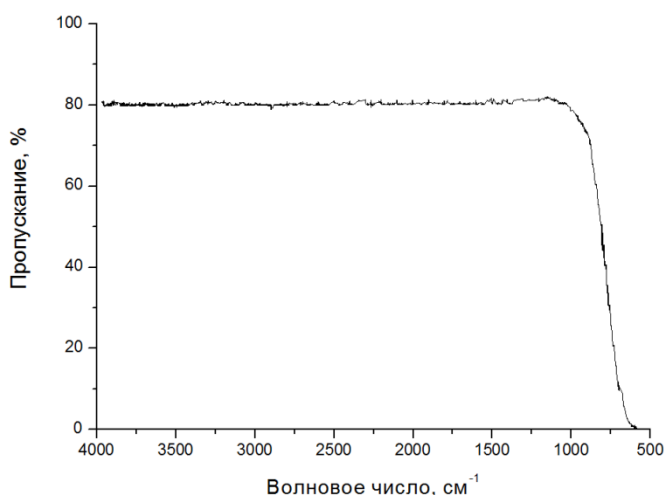


Рисунок 165. Спектр пропускания ИК излучения полированным образцом PbF_2 толщиной 5 мм.

Разумеется, для большинства кислородсодержащих соединений существуют хорошо разработанные методы, а для материалов широкого применения – и промышленные технологии выращивания кристаллов. Например, распространенные сцинтилляторы CdWO_4 и PbWO_4 , которые вполне можно отнести к веществам,

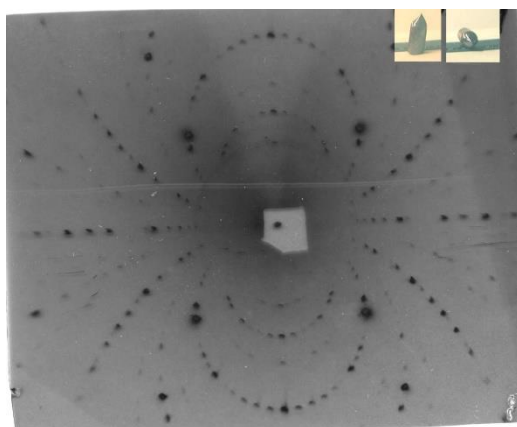
содержащим летучие компоненты, получают из расплава методом Чохральского [455] или методом Бриджмена [456], но в ростовых установках и при условиях процессов, исключающих восстановление металлов.

В то же время, возможность выращивания кислородсодержащих соединений методом Бриджмена [456] давала основание для экспериментов с оксидами металлов. Ростовые процессы были проведены для оксида ванадия (V), имеющего точку плавления 953 К и разлагающегося при температуре > 973 К [415]. Этот материал интересен тем, что, как и рассмотренный выше, в разделе 5.7.3, сульфид никеля, имеет обратимый и быстрый переход «металл-диэлектрик». Однако в V_2O_5 это изменение свойств происходит не при охлаждении, а при нагреве: $T_{cr}=530$ К [457]. В перспективе такие кристаллы могут представлять интерес для применения в термически активируемых переключателях, как оптических, так и электрических, а также в устройствах чтения-записи информации [457]. Обычный способ выращивания – горизонтальная зонная плавка [458].

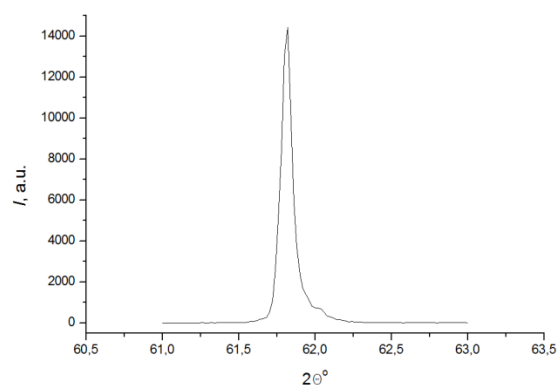
В наших экспериментах V_2O_5 (Рисунок 166а) был получен вертикальным методом Бриджмена под давлением аргона 5,0 МПа. В качестве контейнеров использовали цилиндрические тигли из кварцевого стекла ТКГ-ДА с коническим дном. Выращенные слитки представляли собой орторомбические монокристаллы, имевшие параметры решетки, соответствующие оксиду ванадия (V) с составом, близким к стехиометрическому: $a = 1,152$ нм, $b = 0,356$ нм, $c = 0,437$ нм. Хорошее качество кристаллов подтверждалось съемкой лауэграмм (Рисунок 166а) и кривых качания образцов, ориентированных по (010). По литературным данным, плоскость спайности V_2O_5 (001) [459] или (010) [458]. В выращенных нами булях спайность наблюдалась по (010); рентгенограммы на Рисунке 166 сняты с такого скола.

В целом же рекомендовать выращивание этими методами оксидов металлов, в том числе, и соединений, содержащих летучие компоненты, нецелесообразно, так как возможно восстановление металлов в ходе процесса. Экспериментально реакция наблюдалась при получении в открытых тиглях $PbWO_4$, $PbMoO_4$ и при попытках вырастить кристаллы высокотемпературных сверхпроводящих

(ВТСП) фаз в оксидных системах Y-Ba-Cu-O и Tl-Ba-Ca-Cu-O. Частичное восстановление металлов происходило независимо от материалов, из которых изготавливали тигли (опыты проводили в контейнерах из платины, а при выращивании ВТСП, также и в керамических, из стабилизированного оксида циркония). То есть восстановление было связано с реакцией перечисленных веществ и монооксида углерода, всегда присутствующего в рабочей атмосфере компрессионных печей, использованных в данной работе (см. также главу 4).



а



b

Рисунок 166. а – Лауэграмма, снятая с плоскости (010) монокристалла V_2O_5 (слиток показан на вставках); b – кривая качания образца V_2O_5 9×2 мм, ориентированного в плоскости (010). Измерения выполнены в лаборатории структурного анализа ИФТТ РАН.

Для получения кристаллов ВТСП фаз в указанных выше системах, а также Bi-Ca-Sr-Cu-O, известны альтернативные методы выращивания из расплава или раствора в расплаве (см., например, [460]). Для одной из систем, а именно, Tl-Ba-(Ca)-Cu-O, представлявшей, по нашему мнению, наибольший интерес, в ходе выполнения данного исследования были разработаны вариант такого способа и аппаратура для его осуществления, позволявшие выращивать кристаллы из загрузок Tl-Ba-(Ca)-Cu-O. (Здесь и далее круглые скобки у символа кальция означают, что этот элемент может как присутствовать, так и отсутствовать в составе).

Выбор этой системы для экспериментов был обусловлен как свойствами ВТСП фаз, о которых будет рассказано ниже, так и наличием в ней летучего компонента – оксида таллия.

Устройство для роста схематично показано на Рисунке 167. Все его детали изготовлены из керамики на основе ZrO_2 , которая может быть стабилизирована добавками CaO или Y_2O_3 . При работе с составами, содержащими Ca , допустимы оба варианта, а процессы с загрузками $Tl-Ba-Cu-O$ возможно проводить только с применением $ZrO_2-Y_2O_3$, чтобы избежать загрязнения материала кальцием.

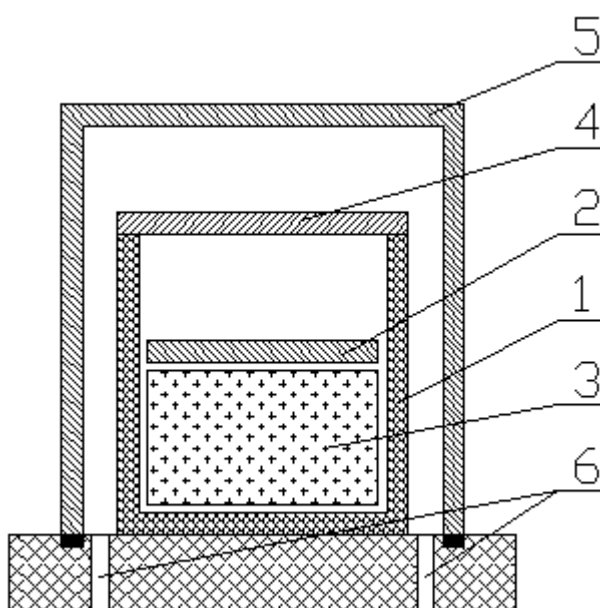


Рисунок 167. Устройство для выращивания кристаллов ВТСП фаз в системе $Tl-Ba-(Ca)-Cu-O$. 1 – тигель, 2 – «плавающая» крышка, 3 – расплав или раствор в расплаве, 4 – крышка, 5 – обечайка камеры, 6 – отверстия во фланце для входа и выхода потока кислорода (при необходимости), а также для ввода термопар.

Тигель (позиция 3 на Рисунке 167) служит емкостью для расплава или раствора в расплаве. «Плавающая» крышка (позиция 2) до начала процесса помещается сверху загрузки, а в ходе процесса фактически лежит («плавает») на поверхности расплава. Эта деталь не предотвращает полностью испарение оксида таллия, так как между ней и стенкой тигля имеется зазор ($\approx 0,1-0,2$ мм). Однако при-

менение «плавающей» крышки значительно снижает потери Tl_2O_3 . Крышка 4, хотя и не обеспечивает полной герметичности, в значительной степени предотвращает уход оксида таллия за пределы объема, в котором находится тигель. Последнее обстоятельство объясняется тем, что, при правильном выборе температурного профиля печи, в которой размещено устройство, Tl_2O_3 конденсируется в месте контакта крышки 4 и тигля 1. Образующийся осадок играет роль уплотнения. При проведении ростового процесса в камере между обечайкой 5 и фланцем можно создавать поток кислорода (обычно $1 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$), который, вследствие неполной герметичности соединения между крышкой 4 и стенкой тигля 1, проникает и в объем между этими деталями. Ниже будет показано, что, при выращивании некоторых ВТСП фаз, это необходимо для предотвращения потерь кислорода, которые обусловлены не только испарением Tl_2O_3 (а при температурах выше 770 К – Tl_2O) из загрузки, но и изменением собственных составов оксида таллия ($Tl_2O_3 \rightarrow Tl_2O$) и CuO_x . В других случаях, потери O_2 , наоборот, необходимы технологически и регулируются путем снижения расхода газа или полного отключения его подачи в камеру.

Для проведения процесса выращивания кристаллов устройство помещают в шахтную печь типа СШОЛ или аналогичную, управление тепловым режимом которой осуществляется с помощью регулятора температуры. Регулирующую термопару, введенную через одно из отверстий во фланце (6 на Рисунке 167), устанавливают в пространстве между обечайкой 5 и стенкой тигля 1. Режимы нагрева, изотермической выдержки и охлаждения тигля зависят от состава загрузки. В общем случае, навеску массой $0,1 \div 0,4$ кг нагревают до температуры $T_{max} 1225 \div 1325$ К (более высокие значения T_{max} соответствуют составам с повышенным содержанием кальция), после чего выдерживают 3-4 часа. Охлаждение тигля ступенчатое, со скоростями $4 \div 7$, $80 \div 100$ и $130 \div 150$ град./час в температурных интервалах $T_{max} \div (1025-975)$, $(1025-975) \div (725-675)$ и $(725-675) \div 300$ К.

В Таблице 21 приведены составы ВТСП кристаллов, получаемых из различных загрузок, и максимальные значения критических температур перехода в сверхпроводящее состояние (T_c), наблюдавшиеся экспериментально. Содержание

отдельных элементов указано в соответствии с принятыми сокращенными обозначениями для сверхпроводящих фаз в купратных системах (см., например, [461]). Для Tl-Ba-(Ca)-Cu-O они имеют вид Tl-(mnpq), где m, n, p и q соответствуют индексам в формулах типа $Tl_mBa_nCa_pCu_qO_x$: например, фаза $TlBa_2Ca_2Cu_3O_x$ сокращенно указывается как Tl-(1223).

Таблица 21.

Составы исходных загрузок и кристаллов. Максимальные значения T_c для ВТСП фаз в системе Tl-Ba-(Ca)-Cu-O.

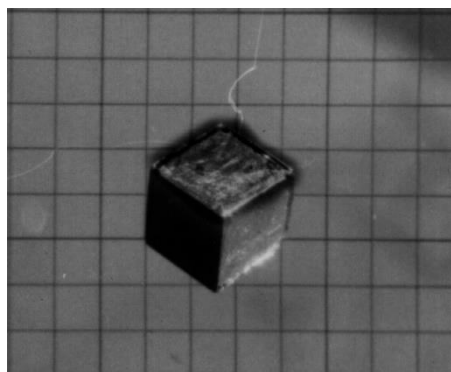
Состав загрузки*	Состав кристаллов	T_c , К
Tl-(2223)	Tl-(2223)	118 ± 3
Tl-(2212)	Tl-(2212)	115 ± 3
Tl-(1212)	Tl-(1212)	75 ± 5
Tl-(2202)	Tl-(2201)	95 ± 3

* - для фазы Tl-(1223) методика выращивания не разрабатывалась, так как ее получение было изучено другими исследователями [461].

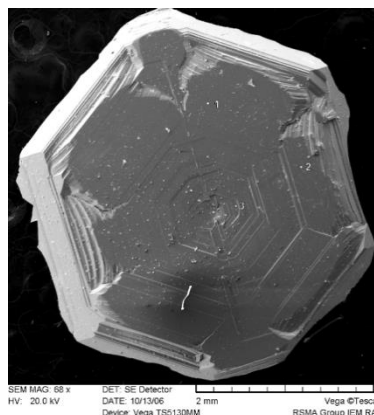
Исходные загрузки представляли собой механические смеси порошков Tl_2O_3 , BaO_2 (ч, ТУ-6-09-5295-86, дополнительно высушенный на воздухе при температуре 450 К), CaO (осч 6-2, ТУ 6-09-587-79) и CuO (осч 9-2, ТУ-6-09-02-381-8). Оксид таллия получали окислением металлического Tl марки Тл-000 (ГОСТ 18337-80) с последующей пересублимацией полученного продукта в воздушной среде. При этом образовывались монокристаллы Tl_2O_3 (Рисунок 168а) или их сростки, которые добавляли в загрузку после измельчения.

При охлаждении тиглей от T_{max} монокристаллы ВТСП фаз вырастали на стенках пустот в кристаллизующейся массе, образованных свободным кислородом и парами оксида таллия. На Рисунке 169а показан участок вскрытой полости с пластинками Tl-(2201). Размеры кристаллов обычно не превышали 2×3 мм (Ри-

сунок 169b), но в отдельных случаях достигали 4×6 мм (Рисунок 169с). Наиболее совершенные монокристаллические пластинки имели толщину от 0,05 до 0,3 мм.

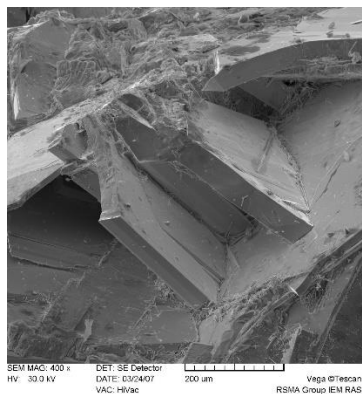


a

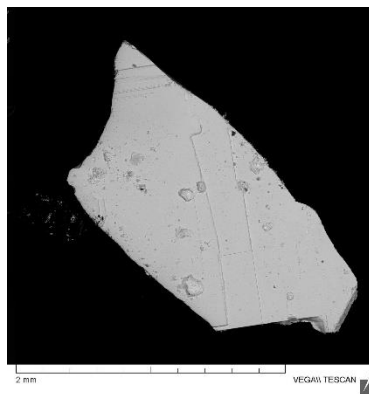


b

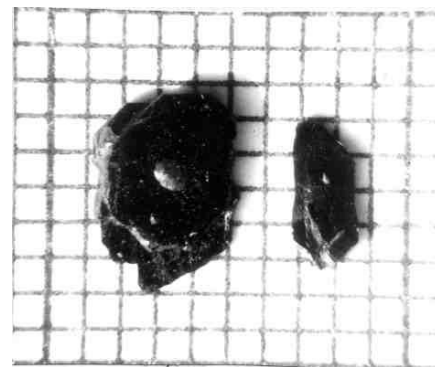
Рисунок 168. а – монокристалл Tl_2O_3 , полученный при пересублимации оксида таллия. Цена деления сетки 1 мм. б – монокристалл $BaCuO_2$. Изображение получено с помощью сканирующей электронной микроскопии (выполнена А. Н. Некрасовым в ИЭМ РАН).



a



b



c

Рисунок 169. Монокристаллы Tl-(2201). Изображения (а-б) получены с помощью сканирующей электронной микроскопии (выполнена А. Н. Некрасовым в ИЭМ РАН). Цена деления сетки на (с) составляет 1 мм.

Закристаллизованные массы содержали смесь купратов и оксидов, в которой, в основном, были представлены $BaCuO_2$, $Tl_2Ca_3O_6$ и CaO в случае составов,

содержавших кальций, а при загрузках Tl-(2202) – преимущественно BaCuO₂ и некоторое количество свободных Tl₂O₃ и CuO. Купрат бария обнаруживался, в том числе, и в виде монокристаллов (Рисунок 168b).

Кристаллы Tl-(2223), Tl-(2212) и Tl-(1212), особенно при толщинах пластинок, превышавших 0,2-0,3 мм, часто представляли собой набор слоев, отличающихся составами, каждый из которых обычно отвечал одной из ВТСП фаз в системе Tl-Ba-(Ca)-Cu-O. При большом объеме конкретной фазы её присутствие можно было наблюдать при определении T_c , например, путем измерения зависимости сигнала экранировки магнитного поля от температуры. График, представляющий такие результаты для одного из кристаллов, выращенных из загрузки с составом Tl-(2212), показан на Рисунке 170а, где можно выделить три перехода. Фазы, которым они соответствуют, установить по температурной зависимости сложно, так как в многофазных образцах разность температур начала (T_{onset}) и окончания (T_0) перехода для прослоек одного состава может составлять 10-20, а в отдельных случаях – 30-40 градусов. Однако определение фаз в прослойках возможно с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) при температурах ≈ 10 К и рентгенофазового анализа. Таким же образом выбираются однородные по составу образцы, для которых разность $T_{onset} - T_0$ обычно ≤ 5 градусов (Рисунок 170b).

Из всего многообразия ВТСП составов в системе Tl-Ba-(Ca)-Cu-O (см. Таблицу 21) наибольший интерес представляет Tl-(2201), имеющий, как и фазы, содержащие кальций, тетрагональную структуру кристаллов (I4/mmm). Величина T_c для Tl₂Ba₂CuO_{6+δ} сильно зависит от содержания кислорода и, при увеличении δ от 0÷0,001 до 0,1÷0,3, снижается от ≈ 95 К почти до нуля, что сопровождается плавными изменениями свойств, например, межплоскостных расстояний и магнитной восприимчивости. При этом температурная зависимость проводимости у кристаллов остается металлической даже при $T_c \approx 0$ К. В ходе выращивания кристаллов регулирование концентрации кислорода осуществляется уменьшением скорости его подачи в устройство для выращивания (Рисунок 167) от $\approx 2 \cdot 10^{-5}$ м³/с (для получения состава с $\delta \approx 0,1 \div 0,3$) до полного отключения потока газа ($\delta \approx 0$). Изме-

ние концентрации возможно и непосредственно в выращенных кристаллах путем отжига их при температурах 580-630 К в вакууме, что приводит к потере кислорода, или под давлением O_2 в 0,4-0,5 МПа, что вызывает рост величины δ и снижение T_c . Следует отметить, что при такой термообработке ухудшается качество поверхности образцов.

Перечисленные выше особенности Tl-(2201) не могут не привлекать внимание исследователей. Выращенные нами монокристаллы этой фазы были использованы при изучении структуры, электрических и магнитных характеристик, теплопроводности, комбинационного рассеяния света, ядерного магнитного резонанса.

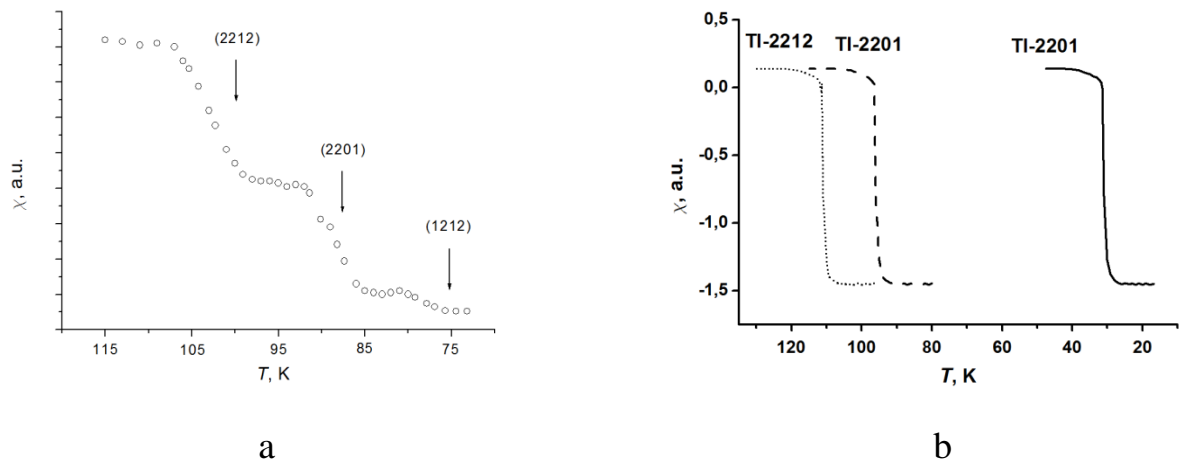


Рисунок 170. Зависимости сигнала экранировки магнитного поля от температуры. а — для кристалла, содержащего прослойки разных ВТСП фаз; б — для монокристаллов $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ (при разных величинах δ) и Tl-(2212).

С точки зрения практики выращивания кристаллов наиболее важными представляются два результата, полученных в ходе исследований системы Tl-Ba-(Ca)-Cu-O. Это обнаружение новой ВТСП фазы и подготовка большого массива монокристаллов Tl-(2201) для исследования неупругого рассеяния нейтронов.

Монокристаллы ранее неизвестной фазы $Tl_{1,85}Ba_{2-y}Ca_yO_6$ ($y \approx 0,02$) были получены при выращивании из загрузки состава Tl-(1122) при нагреве ее до 1255 К. Последующие стадии процесса включали охлаждение со скоростью 2 град/час до

950 К и закалку на воздухе от этой температуры. Позже было экспериментально показано, что образование этой фазы возможно и при выращивании кристаллов из загрузок Tl-(2201) в тиглях из керамического ZrO_2 , стабилизированного оксидом кальция. Эта фаза, в пределах погрешности рентгеноструктурных исследований, кристаллографически полностью идентична Tl-(2201) с $T_c \approx 90$ К. Однако критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние, составляющая ≈ 110 К, стабильна и не меняется с изменением скорости потока кислорода в устройстве для выращивания от 0 до $2 \cdot 10^{-5}$ м³/с. Отжиги в вакууме и в атмосфере O_2 , аналогичные по режимам к примененным для кристаллов Tl-(2201), также не изменяют величину T_c (при измерениях её с погрешностью ± 3 град).

Обнаружение фазы $Tl_{1,85}Ba_{2-y}Ca_yO_6$ ($y \approx 0,02$) помогло ответить на вопрос о составе некоторых прослоек в многофазных кристаллах, выращенных из кальций-содержащих загрузок. Также это позволило уточнить максимальную величину T_c для Tl-(2201), которая в наших экспериментах, исключавших загрязнение кальцием, не превышала 95 К, но в научной литературе иногда указывалась до 110 К (см., например, [120]). Можно полагать, что в последнем случае исследователи имели дело с кристаллами $Tl_{1,85}Ba_{2-y}Ca_yO_6$, которые трудно отличить от Tl-(2201) рентгенографически.

Нейтроннографические исследования высокотемпературных сверхпроводников важны, в первую очередь, благодаря возможности наблюдать магнитный резонанс по спиновым возбуждениям электронов. Наблюдения резонансных спиновых возбуждений в ВТСП кристаллах $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ [462] и $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ [463] позволяли предполагать, что они являются характерной особенностью высокотемпературных сверхпроводников. Однако в структуре кристаллов $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ и $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ содержатся парные слои Cu-O, а сверхпроводимость при высоких температурах наблюдается и в материалах с одиночными слоями, в частности, в Tl-(2201). Поэтому исследование магнитного резонанса в кристаллах Tl-(2201) представляло большой интерес, но было длительное время неосуществимо экспериментально, так как изучение неупругого рассеяния нейтронов требует наличия

совершенных монокристаллов, имеющих существенно больший объем, чем у отдельных пластинок, выращенных из расплава (см. Рисунок 169).

Технически эту задачу можно было решить путем набора «мозаик» из небольших монокристаллов, имеющих суммарный объем, достаточный для нейтрографии. Но в этом случае, помимо структурного совершенства пластинок и высокой точности их взаимной ориентировки в «мозаике», добавлялось требование к практически одинаковой величине T_c для каждого из кристаллов. Как было показано выше, критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние для фазы Tl-(2201) сильно зависит от содержания кислорода. Разработанная нами методика выращивания монокристаллов Tl-(2201) позволила подготовить набор из 300 монокристаллов, для которых среднее значение T_c составляло 92,5 К при среднеквадратическом отклонении в 2 градуса. Из этих пластинок были составлены «мозаики», имевшие общий объем 0,11 см³, в которых отдельные монокристаллы были сориентированы одинаково, с погрешностью $\pm 1,5^\circ$, по методу Лауэ. Кривая качания, снятая с «мозаики», имела ширину на полувысоте $\approx 1,5^\circ$. Внешний вид одной из секций такого массива, содержащей 40 монокристаллов, наклеенных на алюминиевую подложку, показан на Рисунке 171a; на 171b показаны две секции, закрепленные на держателе.

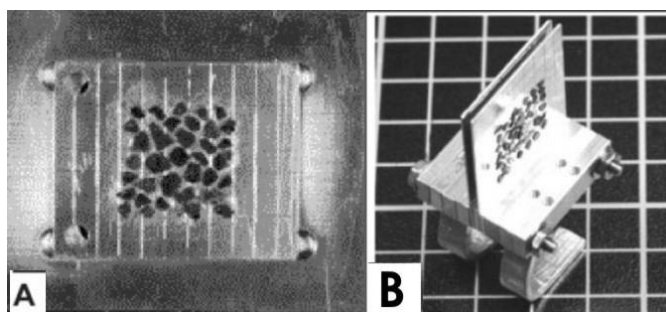


Рисунок 171. Одна из секций мозаики из монокристаллов $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (a) и две секции в сборе с креплением (b).

Проведенное на этих образцах изучение неупругого рассеяния нейтронов позволило исследователям из Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (Герма-

ния) и Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS (Франция) прийти к выводам о том, что мода магнитного резонанса действительно присутствует в $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (при $\delta \approx 0$) и она сопоставима по энергии и спектральному вкладу с наблюдаемой в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ [462] и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [463]. Можно полагать, что это является характеристикой отдельных Cu-O слоев в высокотемпературных сверхпроводниках, слабо зависящей от их взаимодействия с другими слоями.

5.8. Выводы

В главе 5 рассмотрены результаты выращивания из расплава кристаллов широкого ряда веществ, содержащих летучие компоненты, с использованием разработанных при выполнении данного исследования методик.

Показана применимость созданных способов для получения бинарных и тройных халькогенидов цинка, кадмия, галлия, висмута, свинца, а также некоторых соединений железа и отдельных фторидов и оксидов металлов.

Также рассмотрены имеющиеся ограничения на применимость методик выращивания из расплава под давлением инертного газа. Для наиболее важных материалов, кристаллы которых не могут быть получены такими способами, предложены альтернативные методы, в том числе, разработанные в ходе исследований.

Для всех выращенных кристаллов приведены основные свойства и показаны возможности практического использования. В том числе, сообщаются данные об изготовлении деталей ИК и ТГц техники, нелинейной оптики, сцинтилляционных и полупроводниковых детекторов ионизирующих излучений, монокристаллических подложек из полученных кристаллов.

Заключение

Изложенные в работе материалы, в первую очередь оригинальные, а также цитированные, позволяют заключить, что широкий круг соединений, содержащих летучие компоненты, представляет собой во многом не исследованный класс веществ, особенно в направлениях экспериментального определения их физико-химических свойств, методов выращивания кристаллов и связи характеристик материалов с технологическими параметрами процессов получения.

Полученные автором результаты исследований вносят существенный вклад во все три названных направления и позволяют сформировать научные, технические и технологические основы методов выращивания кристаллов из расплава под давлением инертного газа. Практическая реализация технологии подтверждает соответствие полученных результатов сделанным из них выводам, основными из которых являются следующие:

1). Впервые экспериментально определен ряд свойств расплавов бинарных халькогенидов цинка и кадмия, причем исследование выполнено с помощью оригинального оборудования, разработанного для этих целей. Получены данные об объемных эффектах кристаллизации II-VI соединений и вычислены плотности их расплавов. Измерено поверхностное натяжение на границе расплав-аргон для бинарных $A^{II}B^{VI}$ и показано, что зависимость его от давления подчиняется уравнению Шишковского для всех изученных веществ. Определена вязкость жидкого селенида цинка, уточнены её значения для теллуридов цинка и кадмия. Продемонстрировано значение полученных результатов для разработки методов выращивания кристаллов $A^{II}B^{VI}$ из расплава.

2). Предложено аналитическое описание изменения собственного состава II-VI соединений при изотермической выдержке расплава, вертикальной направленной кристаллизации модифицированным методом Бриджмена и вертикальной зонной плавке под давлением инертного газа. Результаты расчетов состава с применением разработанной модели совпадают с экспериментальными данными. Показано, что при выращивании $A^{II}B^{VI}$ способом Бриджмена, существует квазиста-

ционарный состав, к которому стремится состав кристалла, а в процессах зонной плавки можно получать стационарные составы, отличающиеся от квазистационарного, в том числе, и стехиометрический. Предложенная модель позволяет рассчитывать собственный состав кристаллов по данным о содержании компонентов в загрузке и технологических параметрах процесса или выбирать исходный состав и параметры для получения материала заданного состава.

3). Экспериментально показано, что поры в кристаллах сульфидов и селенидов цинка и кадмия образуются преимущественно в результате захвата растущим кристаллом пузырьков, образованных парами собственных компонентов в расплаве. На основании исследования роста пузырьков и распределения пор предложены методики получения малопористых кристаллов в виде цилиндрических буль или прямоугольных пластин (лент).

4). Исследовано взаимодействие некоторых халькогенидов металлов с углеродными материалами, применяемыми для изготовления внутренних деталей (тиглей, нагревателей, токовводов, тепловых экранов) ростовых установок. Обнаружено, что, в условиях технологических процессов, конечным продуктом реакций сульфидов цинка и кадмия с углеродом являются графитовые нановолокна. Разработан способ получения ГНВ взаимодействием углерода с парами $A^{II}S$ и предложено практическое применение таких волокон.

5). Изучено поступление примеси железа из углеродных материалов в расплавы II-VI соединений и распределение её в кристаллах (на примере селенида цинка). По результатам моделирования вариантов подпитки жидкой фазы примесью Fe и сравнения их с экспериментальными данными сделан вывод, что наиболее вероятным механизмом является диффузионное загрязнение от дистанционно расположенного источника, массоперенос от которого лимитируется малой величиной коэффициента массоотдачи. Собственно перенос происходит за счет газотранспортных реакций железа с монооксидом углерода, образующимся непосредственно в ходе процесса из некоторых газовых примесей в рабочей атмосфере, а именно кислорода и его соединений, при взаимодействии их с избытком раскаленного графита. Предложен комплекс технологических мер по снижению со-

держания примеси железа в номинально нелегированных кристаллах халькогенидов металлов, выращиваемых из расплава. Получены материалы с концентрацией Fe, практически не превышающей его содержание в сырье.

6). Разработаны технологические методики выращивания из расплава II-VI соединений в форме цилиндрических кристаллов или лент. Изучено влияние параметров ростовых процессов на субструктуру кристаллов, устойчивых при обычных условиях в гексагональной модификации $P6_3mc$ (CdSe и CdS). Результаты исследования позволили создать метод получения этих веществ в виде ориентированных монокристаллических пластин и лент.

7). Представлены результаты выращивания из расплава кристаллов широкого ряда соединений, содержащих летучие компоненты, с использованием разработанных при выполнении данного исследования методик.

Показана применимость созданных способов для получения бинарных и тройных халькогенидов цинка, кадмия, галлия, висмута, свинца, а также некоторых соединений железа, отдельных фторидов и оксидов металлов.

Также рассмотрены имеющиеся ограничения на применимость методик выращивания из расплава под давлением инертного газа. Для наиболее важных материалов, кристаллы которых не могут быть получены такими способами, предложены альтернативные методы, в том числе, разработанные в ходе исследований.

Для всех выращенных кристаллов приведены основные свойства, включая определенные в ходе выполнения этой работы, и показаны возможности практического использования. Сообщаются данные об изготовлении деталей ИК и ТГц техники, нелинейной оптики, сцинтилляционных и полупроводниковых детекторов ионизирующих излучений, монокристаллических подложек из полученных кристаллов.

Осуществлено значительное количество поставок изделий из кристаллов халькогенидов металлов по заказам ряда российских и зарубежных компаний.

8). Предложен способ эксфолиации слоистых кристаллов анизотропных халькогенидов металлов, с помощью которого приготовлены 2D структуры халь-

когенидов галлия, в том числе, имеющие толщину в одну элементарную ячейку. Полученные низкоразмерные слои использованы для изучения их люминесцентных свойств.

9). Выполнен большой объем научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, по результатам которых предложена технологическая методика получения кристаллов теллурида цинка-кадмия в условиях микрогравитации, созданы конструкции контейнеров для реализации указанных процессов в бортовых печах «Полизон» и «Полизон-2» космических аппаратов серии «Фотон-М». Изучены свойства $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, выращенного в условиях микрогравитации, проведено сравнение характеристик этого материала со свойствами аналогов, полученных на Земле.

10). Предложены методики прямого выращивания нанокристаллов бинарных и тройных халькогенидов кадмия и цинка сублимацией под высоким давлением инертного газа и осаждением из газовой фазы в потоке гелия. Впервые получены нанопорошки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ и $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ и исследован ряд свойств таких наноструктур. Разработаны способы изготовления плотных керамических материалов из нанопорошков $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, CdTe и $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, по ряду свойств не уступающих, а по некоторым характеристикам и превосходящих кристаллические аналоги. Рассмотрены возможные технические применения керамик и определены наиболее целесообразные направления их практического использования.

11). Экспериментально изучены процессы окисления объемных материалов из $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, CdTe и $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, полученных по нанопорошковой технологии, и показана возможность изготовления керамик, практически не содержащих примеси кислорода.

12). Разработаны методики выращивания монокристаллов ВТСП фаз Tl -(1212), Tl -(2212) и Tl -(2201) в системе Tl-Ba-(Ca)-Cu-O . Обнаружена новая фаза $\text{Tl}_{1,85}\text{Ba}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_{1,15}\text{O}_6$ ($y \approx 0,02$), имеющая критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) 110 К и структуру, аналогичную Tl -(2201). Показано, что T_c для Tl -(2201) может меняться в интервале 0÷95 К в зависимости от содержания кислорода. Разработана методика выращивания $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ с задан-

ной температурой перехода, что, в частности, позволило выполнить важное для изучения высокотемпературной сверхпроводимости исследование неупругого рассеяния нейтронов этими монокристаллами.

В целом, в процессе выполнения работы решена научная проблема, сформулированная в цели исследования, – разработаны физико-химические и технологические основы получения крупных объемных кристаллов и наноматериалов высокой чистоты, однородных по структуре, собственному и примесному составу, а также управления свойствами кристаллов в процессе выращивания для последующего практического применения исследуемых веществ.

Список сокращений и условных обозначений

Латинские условные обозначения

a.u. – произвольные единицы измерений

C_i – концентрация компонента i

D_i – коэффициент диффузии паров элемента i в инертном газе

E – энергия

E_g – ширина запрещенной зоны

g – ускорение свободного падения

$\{hkl\}$ – кристаллографические индексы плоскости

K_0 – константа равновесия расплава с собственным паром

k – коэффициент распределения

k_e – эффективный коэффициент распределения

k_σ – сталагмометрическая постоянная

L – длина (кристалла)

$\langle mnp \rangle$ – кристаллографические индексы направления

N_A – число Авогадро

P_{Ar} – давление аргона

P^0 – давление собственных паров соединения над жидкой фазой

r – радиус поры или пузырька

R – универсальная газовая постоянная

R, R – (на чертежах и при указании размеров объектов) радиус

t – время

T – температура

T_c – критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние

T_{cr} – критическая температура перехода «металл–диэлектрик»

T_m – температура плавления

v_p – скорость движения (тигля, зоны расплава, фронта кристаллизации)

V_m – мольный объем расплава

ΔH_v – теплота испарения

$\Delta V_{крисст.}$ – объемный эффект кристаллизации

V – объем

Греческие обозначения

α_v - объемный коэффициент термического расширения

β - коэффициент поглощения излучения

μ - динамическая вязкость

σ - поверхностное натяжение расплава

σ_{zz} – осевая главная компонента тензора термоупругих напряжений

$\sigma_{\varphi\varphi}$ – окружная главная компонента тензора термоупругих напряжений

σ_{rr} – радиальная главная компонента тензора термоупругих напряжений

ρ_p – плотность расплава

τ – время

Сокращения терминов и названий на русском языке

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ВВЦ – Всероссийский выставочный центр

ВНИИЭФ – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики

ВР – W-Re термopара

ВТСП – высокотемпературная сверхпроводимость, высокотемпературный сверхпроводник

ГНВ – графитовые нановолокна, углеродные нановолокна

ДЗР – [метод] движущейся зоны растворителя

ДТА – дифференциальный термический анализ

ИК – инфракрасный

ИАиЭ СО РАН – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

ИФТТ РАН – Институт физики твердого тела РАН

ИЭМ РАН – Институт экспериментальной минералогии РАН

КА – космический аппарат

КРС – комбинационное рассеяние света

КЦТ – теллурид цинка-кадмия ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$)

КЭ – космический эксперимент

МКС – международная космическая станция

МОХОП – химическое осаждение из паровой фазы с использованием металлоорганических соединений

МТГ – метод температурного градиента

НИР – научно-исследовательская работа

НИИСК – научно-исследовательский институт стартовых комплексов им. В. П. Бармина.

ОКР – опытно-конструкторская работа

ОПЧ – оптический преобразователь частоты

ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки

ОФН – Отделение физических наук РАН

ПДИИ – полупроводниковый детектор ионизирующих излучений

ПНС – полупроводниковые наноструктуры

ПНТ – полупроводниковые нанотрубки

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РАН – Российская Академия Наук

РФЯЦ – Российский федеральный ядерный центр

СКО – среднеквадратичное отклонение

СН – свободные носители

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГц – терагерц, *тж.* терагерцовый [диапазон]

ТП – термopapa

ТР – твердый раствор

УНТ – углеродные нанотрубки

ФЛ – фотолюминесценция

ФПТ – «физический паровой транспорт» (сублимационный метод роста)

ХОП – химическое осаждение из паровой фазы

ЦВК – Центральный выставочный комплекс

ЦЭНКИ – Центр эксплуатации наземной космической инфраструктуры

Сокращения терминов на английском языке

2D – двумерный [слой, структура]

CVD – chemical vapor deposition, химическое осаждение из паровой фазы

CZT – cadmium zinc telluride ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$), теллурид цинка-кадмия

FWHM – full width at half maximum, ширина на полувысоте

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

МОСVD – metalorganic chemical vapor deposition, химическое осаждение из паровой фазы с использованием металлоорганических соединений

Литература

1. IEEE Nuclear Science Symposium. November 8-15, 2014.
2. The 19th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy. Colorado, USA, July 21-26, 2013.
3. The 56th Electronic Materials Conference, Santa-Barbara. CA, USA, June 25-27, 2014.
4. The 2014 II-VI Workshop Chemistry of II-VI materials. Baltimore, Maryland, USA, October 20-23, 2014.
5. The 17th International Conference on Crystal Growth. Warsaw, Poland, August 11-16, 2014.
6. 2nd International Symposium on Optics and its Applications. Yerevan, Armenia, September 1-5, 2014.
7. Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XVI. San-Diego, CA, USA, August 17-21, 2014.
8. XIII Национальная конференция по росту кристаллов. Москва, 17-21 ноября 2008.
9. XIV Национальная конференция по росту кристаллов. Москва, 6-10 декабря 2010.
10. Semiconductors for room temperature radiation detectors application. Ed. by James R. B. // Mat. Res. Soc. 1998. V. 487.
11. Schieber M., James R. B., Schlesinger T. E. Summary and remaining issues for room temperature radiation spectrometers. Ed. by T. E. Schlesinger, R. B. James. Academic Press, 1995. P. 561-585.
12. CdTe photovoltaic may become more practical // Laser Focus World. 1997. V. 33. N 2. P. 13-17.
13. Rudolph P., Schäfer N., Fukuda T. Crystal growth of ZnSe from the melt // Materials, Science and Engineering. 1995. R15. N 3. P. 85-133.

14. Bryant B. A. Review. The fundamentals of chemical vapour deposition // J. Mater. Sci. 1977. V. 12. N 7. P. 1285-1306.
15. Cockayne B., Wright P. J. Metalloorganic chemical vapour deposition of wide band gap II-VI compounds // J. Cryst. Growth. 1984. V. 68. N 1. P. 223-230.
16. Кузнецов В. А., Кузьмина И. П., Лазаревская О. А., Штернберг А. А., Ефремова Е. П., Костомаров Д. П. Выращивание полупроводниковых кристаллов A^2B^6 гидротермальным методом // Рост полупроводниковых кристаллов и пленок, ч. 2. 1984. С. 51-69.
17. Кузнецов Б. А. Выращивание цилиндрических монокристаллов халькогенидов свинца и кадмия из паровой фазы // Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок, ч. 2. 1975. С. 309-312.
18. Дубенский К. К., Соколов В. А., Ананьин Г. А. Выращивание кристаллов ZnSe из расплава, полученного путем синтеза из компонентов // ОМП. 1969. № 2. С. 30.
19. Kulakov M. P., Savchenko I. B., Fadeev A. V. Some properties of melt-grown zinc selenide crystals // J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. N 1-2. P. 609-611.
20. Зубов В. Г., Сысоев Л. А., Фирсова М. М. О выращивании гексагонального сульфида цинка и исследовании его некоторых физических свойств // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 1. С. 84-89.
21. Nichols W. T., Keto J. W., Henneke D. E., Brock J. R., Malyavanatham G., Becker M. F., Glicksman H. D. Large-scale production of nanocrystals by laser ablation of microparticles in a flowing aerosol // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. N 8. P. 1128-1130.
22. Rao C. N. R., Govindaraj A., Deepak F. L., Gunari N. A., Nath M. Surfactant-assisted synthesis of semiconductor nanotubes and nanowires // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. N 13. P. 1853-1855.
23. Zhan J. H., Yang X. G., Li S. D., Wang D. W., Xie Y., Qian Y. T. A chemical solution transport mechanism for one-dimensional growth of CdS nanowires // J. Cryst. Growth. 2000. V. 220. N 3. P. 231-234.

24. Nassiopoulous A. G., Grigoropoulos S., Papadimitriou D. Electroluminescent solid-state devices based on silicon nanowires, fabricated by using lithography and etching techniques // *Thin solid films*. 1997. V. 297. P. 176-178.

25. Li J. Y., Chen X. L., Qiao Z. Y., Cao Y. G., Lan Y. C. Formation of GaN nanorods by a sublimation method // *J. Cryst. Growth*. 2000. V. 213. N 3-4. P. 408-410.

26. Zhang J. P., Li D. J., Shibara H., Marks L. D. Structure and polytypes in thallium superconductors // *Supercond. Sci. Technol*. 1988. V. 1. P. 132-136.

27. Кулаков М. П., Колесников Н. Н., Фадеев А. В. О стехиометрии кристаллов ZnSe при зонной плавке / Тез. докл. V Всесоюзного совещания «Физика и техническое применение полупроводников A^2B^6 », Т. III. Вильнюс, 1983. С. 95.

28. Колесников Н. Н., Кулаков М. П., Негрий В. Д., Осипьян Ю. А., Фадеев А. В. Направленная кристаллизация соединений A^2B^6 / Тез. докл. III всесоюзной конференции «Состояние и перспективы развития методов получения монокристаллов». Харьков, 1985. С. 67-68.

29. Кулаков М. П., Фадеев А. В., Колесников Н. Н. Некоторые особенности направленной кристаллизации ZnSe / Тез. докл. III всесоюзной конференции «Состояние и перспективы развития методов получения монокристаллов». Харьков, 1985. С. 74-75.

30. Колесников Н. Н., Кулаков М. П., Иванов Ю.Н. Экспериментальное определение поверхностного натяжения расплава ZnSe / Тез. докл. III Всесоюзного совещания «Физика и технология широкозонных полупроводников». Махачкала, 1986, С. 132.

31. Колесников Н. Н., Кулаков М. П. О природе пор в кристаллах соединений A^2B^6 / Тез. докл. III Всесоюзного совещания «Физика и технология широкозонных полупроводников». Махачкала, 1986. С. 133.

32. Колесников Н. Н. Возможная причина образования пор в кристаллах ZnSe и получение малопористых слитков из расплава / Тез. докл. 7 Всесоюзной конференции по росту кристаллов, т. III. Москва, 1988. С. 340-341.

33. Кулаков М. П., Колесников Н. Н. Исследование некоторых свойств расплавов ряда соединений A^2B^6 / Тез. докл. 7 Всесоюзной конференции по росту кристаллов, т. III. Москва, 1988. С. 188-189.

34. Кулаков М. П., Колесников Н. Н. Получение из расплава монокристаллов $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ / Тез. докл. III Всесоюзной конференции по высокотемпературной сверхпроводимости. Киев, 1989. Т. II. С. 336.

35. Kulakov M. P., Kolesnikov N. N. Preparation of high- T_c superconductor single crystals from the melt in the system Tl-Ba-Ca-Cu-O / Abstracts of 7th World ceramic congress. Trieste, June 28-30, 1990. P. 143.

36. Kolesnikov N. N., Korotkov V. A., Kulakov M. P., Shibaeva R. P. X-ray investigation of single crystal of $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ ($T_c=102$ K) / Abstracts of International conference "Materials and mechanisms of superconductivity of high-temperature superconductors. Kanazava, 1991. 3A-08.

37. Колесников Н. Н. Влияние скорости вытягивания на распределение пор в кристаллических пластинах ZnSe / Расширенные тез. 8 Всесоюзной конференции по росту кристаллов, т. III, ч. 2. Харьков, 1992. С. 262-263.

38. Schieber M., Van Scyoc T. N., Hermon H., James R. B., Kolesnikov N. N., Kolchin A. A., Goorsky M. Alpha particle mapping of very homogeneous high-pressure Bridgman $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$ / IEEE Nuclear science symposium. November, 1996.

39. Schieber M., Hermon H., James R. B., Lund J., Antolak A., Morse D., Kolesnikov N. N., Ivanov Yu. N., Goorsky M. S., Yoon H., Toney J., Schlesinger T. E. Evaluation of Russian grown $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$ // Hard X-Ray and Gamma Ray Detector Physics, Optics and Applications. Proc. SPIE. 1997. V. 3115. P. 305-311.

40. Hermon H., Hacket C., Tarver E., Cross E., Yang N., James R. B., Schieber M., Komar V. K., Kolesnikov N. N. Studies of structural defects and impurities in CdZnTe crystals. Hard X-ray and Gamma Ray Detector Physics and Applications // Proc. SPIE. 1998. V. 3446. P. 55-62.

41. Kolesnikov N. N., James R. B., Berzigiarova N. S., Kulakov M. P. HPVB and HPVZM shaped growth of CdZnTe, CdSe and ZnSe crystals / X-ray and gamma-ray detectors and applications IV. Proc. SPIE, 2002. V. 4787. P. 93-104.

42. Колесников Н. Н., Кведер В. В., James R. В., Борисенко Д. Н., Кулаков М. П., Берзигиярова Н. С. Полупроводниковые наноструктуры на основе II-V соединений / Тез. докладов “VI Российской конференции по физике полупроводников”. Санкт-Петербург, 27-31 октября 2003. С. 153-154.

43. Колесников Н. Н., Кведер В. В., Борисенко Е. Б., Борисенко Д. Н., James R. В., Стыркас А. Д. Получение нанокристаллов CdTe и объемных материалов на их основе / Тез. докладов “1-й Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО 2004”. Москва, 16-17 декабря 2004. С.124.

44. Kolesnikov N. N., Borisenko E. B., Borisenko D. N., James R. B., Kveder V. V., Gartman V. K., Gnesin B. A. CdTe ceramics based on compression of the nanocrystal powder. / Hard X-ray and gamma-ray detector physics VII. Proc. SPIE, 2005. V. 5922. P. 173-177.

45. Колесников Н. Н., Борисенко Е. Б., Борисенко Д. Н., Кведер В. В., Гартман В. К., Гнесин Б. А., James R. В. Объемный материал CdTe, полученный холодным компактированием нанокристаллического порошка / Сб. трудов 8 международного симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах», ч. I. Сочи, 2005. С. 43-46.

46. Kolesnikov N. N., Kveder V. V., Borisenko E. B., Borisenko D. N., Gnesin B. A., James R. B. CdTe ceramics produced by pressing of nanopowder / Труды IV российско-японского семинара «Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и нанoeлектроники». Астрахань, 2006. С. 85-90.

47. Колесников Н. Н., Кведер В. В., Борисенко Д. Н., Гартман В. К. Сорбция водорода углеродными наноматериалами / Труды IV российско-японского семинара «Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и нанoeлектроники». Астрахань, 2006. С. 91-102.

48. Колесников Н. Н., Борисенко Е. Б., Борисенко Д. Н., Кведер В. В., Гартман В. К., Гнесин Б. А. Фазовый переход вюрцит-сфалерит при холодном прессовании нанокристаллических порошков CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ / Тез. докладов IV международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов». Черноголовка, 2006. С. 158.

49. 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». п. Лоо, 19-23 сентября 2006. С. 176-179.

50. 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». Минск, 26-30 сентября 2006. С. 147-148.

51. 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. 394-395.

52. 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 / Сб. материалов XVII Петербургских чтений по проблемам прочности, ч. 2. 2007. С. 84-86.

53. Колесников Н. Н., Борисенко Е. Б., Борисенко Д. Н., Божко С. И., Тимонина А. В., Гартман В. К. Влияние условий роста на совершенство кристаллов GaSe, полученных их расплава / Труды 10-го международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». п. Лоо, 12-17 сентября 2007. С. 81-83.

54. 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.

55. Колесников Н. Н., Борисенко Е. Б., Тимонина А. В., Борисенко Д. Н., Божко С. И. Наноразмерные структурные дефекты в деформированных кристаллах ZnSe / Материалы XLVII международной конференции «Актуальные проблемы прочности», ч. 2. Нижний Новгород, 1-5 июля 2008. С. 142-145.

56. Колесников Н. Н., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б., Тимонина А. В., Божко С. И. Формирование фрактальных структур в кристаллах GaSe, выращенных из расплава / Тез. докл. V международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов». 2008. С. 141-142.

57. Колесников Н. Н., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б., Тимонина А. В., Кведер В. В. Выращивание трубок сульфида цинка, армированных углеродными нановолокнами / Тр. VII м-нар научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». Волгоград, 2009. С. 241.

58. Колесников Н. Н., Кведер В. В., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б., Тимонина А. В., Получение и применение наноматериалов на основе халькогенидов металлов / Тр. V российско-японского семинара «Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и нанoeлектроники», т. 1. Саратов, 18-19 июня 2007. С. 320-324.

59. Borisenko E. B., Kolesnikov N. N., Borisenko D. N., Gnesin B. A., Kveder V. V. Mechanical properties and microstructure of ceramic materials made of CdTe and CdZnTe nanocrystalline powders / Abstracts of 15th International conference on the strength of materials. 2009. Abstract OR-20-08/2-3.

60. Kolesnikov N. N., Borisenko E. B., Borisenko D. N., Timonina A. V., Shevchenko S. A. Fabrication and properties of lead telluride ceramics / III Int. Conf. "Deformation and Fracture of Materials and Nanomaterials", 2009. P. 552-553.

61. Борисенко Е. Б., Колесников Н. Н., Борисенко Д. Н., Божко С. И., Смирнова И. А. Микротвердость и дислокации в слоистом монокристалле GaSe / Тез. докл. VI международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов», 2010. С. 206.

62. Колесников Н. Н., Борисенко Е. Б., Борисенко Д. Н., Тимонина А. В. Керамические материалы на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ для оптических применений / Тр. VIII м-нар конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». Алматы, 9-10 июня 2011. С. 301-303.

63. Борисенко Е. Б., Колесников Н. Н., Тимонина А. В., Борисенко Д. Н., Зверькова И. И. Полиморфные превращения в керамическом материале на основе нанопорошка ZnSe / Материалы 51-й международной конференции «Актуальные проблемы прочности». Харьков, 16-20 мая 2011. С. 132.

64. Борисенко Е. Б., Борисенко Д. Н., Колесников Н. Н., В.К. Гартман, Терещенко А. Н., Зверькова И. И., Тимонина А. В. Получение и свойства нового керамического материала ZnSe(Te) / Сборник материалов XX Петербургских чтений по проблемам прочности, ч. 1. СПб, 10-12 апреля 2012. С. 248-250.

65. Колесников Н. Н., Борисенко Е. Б., Борисенко Д. Н., Тимонина А. В. Структурные дефекты в гексагональных кристаллах монокристаллического галлия, выращенных из расплава / Тр. VII м-нар конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов». Черноголовка, 30 октября – 2 ноября 2012. С. 180.

66. Тулина Н. А., Борисенко И. Ю., Шмытько И. М., Ионов А. М., Колесников Н. Н., Борисенко Д. Н. Эффект резистивных переключений в структурах на основе топологического изолятора легированного Bi_2Se_3 . Тез. докл. XXXVI совещания по физике низких температур. СПб, 2-6 июля 2012. С. 204-205.

67. Borisenko E. B., Kolesnikov N. N., Borisenko D. N., Zverkova I. I., Tereschenko A. N., Timonina A.V. Ceramic material ZnSe(Te) fabricated by nanopowder technology. Fabrication, phase transformations and photoluminescence / 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy. Warsaw, 11th-17th August, 2013. P. 474-475.

68. Kolesnikov N. N., Borisenko E. B., Bozhko S. I., Timonina A.V. Structure and microhardness of layered crystals of semiconductor compounds / Тез. докл. V-ой международной конференции "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов". Москва, 26-29 ноября 2013 г. С. 514-515.

69. Schwarz S., Dufferwiel S., Withers F., Trichet A., Smith J., Borisenko D. N., Kolesnikov N. N., Chekhovich E. A., Skolnick M. S., Krizhanovskii D. N., Tartakovskii A. I. Optics of two-dimensional semiconducting films in tunable photonic microcavities / 32nd International conference on the physics of semiconductors. Two dimensional systems beyond graphene II (ICPS 2014). Austin, August 10-15, 2014. P. 4.

70. Колесников Н. Н., Борисенко Е. Б., Борисенко Д. Н., Тимонина А. В., Гартман В. К. Монокристаллы и керамические материалы CZT / Труды XI международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». Курск, 13-14 мая 2014. С. 200-204.

71. Senchenkov A. S., Fiederle M., Kolesnikov N. N. CZT crystal growth by THM in microgravity – preparation of experiments for FOTON-M4 mission / 65th International Astronautical Congress. Toronto, 29.09-3.10.2014. Доклад IAC-14-A2.4.7, электронный ресурс – 1 CD-ROM.

72. Borisenko E. B., Kolesnikov N. N., Borisenko D. N., Timonina A. V., Bozhko S.I. Melt grown layered semiconductors / Collaborative Conference on Crystal Growth (3 CG). Phuket, Thailand. November 4-7, 2014. P. 40.

73. Kolesnikov N. N., Borisenko E. B., Borisenko D. N., Gartman V. K., Timonina A. V., Tereschenko A. N. Compared characteristics of CZT ceramics and melt grown bulk materials / XII International science conference «Advanced technologies, equipment and analytical systems for materials and nano-materials», part I. May 20-23, 2015. P. 253-258.

74. Borisenko E. B., Kolesnikov N. N., Senchenkov A. S., Fiederle M. Crystal growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ by the traveling heater method in microgravity on board of Foton–M4 spacecraft / Abstracts of Fifth European conference on crystal growth. Bologna, September 9-11, 2015. P. 186.

75. Kolesnikov N. N., Borisenko E. B., Borisenko D. N., Tereshchenko A. N., Timonina A.V. Structural, mechanical, and photoluminescent properties of layered semiconductor crystals: Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , and $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ / Proceedings of the 5th International Conference “Deformation and fracture of materials and nanomaterials” (DFMN-2015). Москва, 10-13 ноября 2015, С. 334-335.

76. Kolesnikov N. N., Borisenko E. B., Borisenko D. N., Kveder V. V., James R. B. Recrystallization in ceramic material fabricated from $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / Hard X-ray and gamma-ray detector physics IX. Ed. By R. James, A. Burger, L.A. Franks. Proc. SPIE, 2007. V. 6706. P. 67061B-1–67061B-7.

77. Тулина Н. А., Россоленко А. Н., Шмытько И.М., Колесников Н. Н., Борисенко Д. Н., Сироткин В. В., Борисенко И. Ю. Частотные свойства гетероструктур на основе селенида висмута в эффектах резистивных переключений / Тез. докл. 5 международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». Нальчик, 16-21 сентября 2015 г.
78. Kolesnikov N. N., Kulakov M. P., Ivanov Yu. N. Some properties of melts of A^2B^6 compounds // J. Cryst. Growth, 1992. V. 125. N 3-4, P. 576-582.
79. Кулаков М. П., Фадеев А. В., Колесников Н. Н. Определение некоторых свойств расплава селенида цинка и расчет его состава при кристаллизации // Изв. АН СССР, Неорганич. матер., 1986. Т. 22. № 3. С. 399-402.
80. Колесников Н. Н., Кулаков М. П. Поверхностное натяжение расплава ZnSe // ЖФХ, 1988. Т. 62. № 9. С. 2513-2515.
81. Колесников Н. Н. Вязкость расплава селенида цинка // ЖФХ, 1992. Т. 66. № 3. С. 760-763.
82. Kolesnikov N. N., Kolchin A. A., Alov D. L., Ivanov Yu. N., Chernov A. A., Schieber M., Hermon H., James R. B., Goorsky M. S., Yoon H., Toney J., Brunett B., Schlesinger T. E. Growth and characterization of p-type $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0.2, 0.3, 0.4$) // J. Crystal Growth, 1997. V. 174. N 1-4. P. 256-262.
83. Колесников Н. Н., Кулаков М. П., Фадеев А. В. Изменение состава кристаллов селенида цинка при зонной плавке // Изв. АН СССР, Неорганич. матер., 1986. Т. 22. № 3. С. 395-398.
84. Колесников Н. Н., Тимонина А. В. Универсальная технология выращивания кристаллов широкозонных II-VI соединений // Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники, 2010. № 2. С. 24-28.
85. Kolesnikov N. N., Kveder V. V., James R. B., Borisenko D. N., Kulakov M. P. Growth of CdTe nanocrystals by vapor deposition method // Nuclear Instr. And Meth. A., 2004. V. 527. N 1-2. P. 73-75.
86. Bdikin I. K., Kolesnikov N. N., Shektman V. Sh. X-ray diffraction effects in defect ZnS single crystals // Surface investigation, 1997. V. 12. P. 481-492.

87. Kolesnikov N. N., Borisenko E. B., Borisenko D. N., Gartman V. K. Influence of growth conditions on microstructure and properties of GaSe crystals // J. of Cryst. Growth, 2007. V. 300. N 2. P. 294-298.

88. Kolesnikov N. N., Kveder V. V., Borisenko E. B., Borisenko D. N., Gnesin B. A., James R. B. Structure and properties of CdTe ceramics produced through nanopowder compaction // J. Cryst. Growth, 2005. V. 285. N 3. P. 339-344.

89. Колесников Н. Н., Борисенко Е. Б., Борисенко Д. Н., Кведер В. В., Гартман В. К., Гнесин Б. А. Фазовый переход вюрцит-сфалерит при холодном прессовании нанокристаллических порошков CdTe и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ // Журнал функциональных материалов, 2007. Т.1. № 2. С. 72-74.

90. Schieber M., Hermon H., James R. B., Lund J. C., Antolak A., Morse D., Kolesnikov N. N., Ivanov Yu. N., Goorsky M. S., Van Scyoc J. M., Yoon H., Toney J., Schlesinger T. E., Doty F. P., Cozzatti J. P. D. Mapping high pressure Bridgman $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Te}$ // Trans. IEEE Nucl. Sci., 1997. V. 44. N 6. P. 2566-2570.

91. Колесников Н. Н., Комарь В. К., Кулаков М. П. Зависимость содержания железа в расплавных кристаллах ZnSe от состава рабочей атмосферы компрессионной печи // Сб. науч. тр. ВНИИМонокристаллов «Развитие методов получения и исследования монокристаллов», 1988. № 23. С. 92-97.

92. Кулаков М. П., Колесников Н. Н. Распределение примеси железа в кристаллах селенида цинка, выращенных из расплава // Изв. АН СССР, Неорган. матер., 1989. Т. 25. № 6. С. 938-941.

93. Дубинин С. Ф., Соколов В. И., Максимов В. И., Пархоменко В. Д., Колесников Н. Н., Королев А. В. Структура и магнетизм кристаллов полупроводниковых соединений $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Se}_3$ ($x=0-0.04$) // ФТТ, 2010. Т. 52. № 5, С. 1034-1037.

94. Hermon H., Schieber M., James R. B., Antolak A., Morse D. H., Brunett B., Hacket C., Traver E., Komar V. K., Goorsky M. S., Yoon H., Kolesnikov N. N., Toney J., Schlesinger T. E. Evaluation of CZT crystals from the former Soviet Union // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research A, 1999. V. 428. N 1. P. 30-37.

95. Borisenko D. N., Kolesnikov N. N., Kulakov M. P., Kveder V. V. Kinetics of the carbon nanomaterials oxidation // *Int. J. of Nanoscience*, 2004. V. 3. N 3. P. 355-369.
96. Кулаков М. П., Савченко И. Б., Колесников Н. Н. Субструктура кристаллов CdS, выращенных из расплава // *Изв. АН СССР, Неорган. матер.*, 1989. Т. 25, № 10. С. 1619-1622.
97. Alov D. L., Kolchin A. A., Kolesnikov N. N., Rybchenko S. I. Multilayer single crystal structure for infra-red optical coating // *J. Cryst. Growth*, 1994. V. 142. N 1-2. P. 73-74.
98. Hermon H., Schieber M., James R. B., Lee E.Y., Yang N., Antolak A., Morse D. H., Hacket C., Tarver E., Kolesnikov N. N., Ivanov Yu. N., Komar V., Goorsky M. S., Yoon H. Analysis of CZT crystals and detectors grown in Russia and the Ukraine by high-pressure Bridgman methods // *J. of Electronic Mater.* 1999. V. 28. N 6. P. 688-694.
99. Kolesnikov N. N., Borisenko E. B., Borisenko D. N., Zverkova I. I., Timonina A.V. The effect of compaction and heat treatment on phase transitions of ZnSe(Te) bulk material made of nanopowder // *J. Cryst. Growth*, 2012. V. 347. N 1. P. 11-14.
100. Колесников Н. Н., Борисенко Е. Б., Борисенко Д. Н., Гартман В. К., Терещенко А. Н., Тимонина А. В., Зверькова И. И., Гнесин И. Б. Нанопорошки и керамические материалы ZnSe(Te). Фазовый, химический состав и фотолюминесцентные свойства // *Материаловедение*, 2014. № 4. С. 37-42.
101. Kolesnikov N. N., Borisenko E. B., Borisenko D. N., Zverkova I. I., Tereschenko A. N., Timonina A.V., Gnesin I. B., Gartman V. K. Ceramic material ZnSe(Te) fabricated by nanopowder technology: Fabrication, phase transformations and photoluminescence // *J. of Crystal Growth*, 2014. V. 401. P. 849-852.
102. Kolesnikov N. N., Borisenko E. B., Borisenko D. N., Gnesin B. A. Ceramic materials made of CdTe and Cd-Zn-Te nanocrystalline powders // *Cent. Eur. J. Chem.* 2011. V. 9. N 4, P. 619-623.
103. Kolesnikov N. N., Borisenko E. B., Kveder V. V., Borisenko D. N., Timonina A.V., Gnesin B.A. Semiconductor ceramic materials produced from AIBVI nanopow-

ders. Nanomaterials: New Research Developments. Ed. by E. I. Pertsov. N.-Y.: Nova Publishers, 2008. P. 49-65 – ISBN: 978-1-60456-300-9.

104. Borisenko E. B., Kolesnikov N. N., Borisenko D. N., Bozhko S. I. Microhardness and structural defects of GaSe layered semiconductor // J. Cryst. Growth, 2011. V. 346. N 1. P. 20-24.

105. Колесников Н. Н., Борисенко Е. Б., Борисенко Д. Н., Божко С. И. Формирование фрактальных структур в кристаллах GaSe, выращенных из расплава // Изв. РАН, Сер. физич., 2009. Т. 73. № 9. С. 1361-1363.

106. Kolesnikov N. N., Borisenko E. B., Borisenko D. N., Bozhko S. I. Fractal structures of dendrites in GaSe crystals // J. of Cryst. Growth, 2008. V. 310. N 14. P. 3287-3289.

107. Schwarz S., Dufferwiel S., Walker P. M., Withers F., Trichet A., Sich M., Li F., Chekhovich E. A., Borisenko D. N., Kolesnikov N. N., Novoselov K. S., Skolnick M. S., Smith J. M., Krizhanovskii D. N., Tartakovskii A. I. Two-dimensional metal-chalcogenide films in tunable optical microcavities // *Nano Lett.*, 2014. V. 14. N 12. P. 7003–7008.

108. Del Pozo-Zamudio O., Schwarz S., Sich M., Akimov A., Bayer M., Schofield R. C., Chekhovich E. A., Robinson B. J., Kay N. D., Kolosov O., Dmitriev A. I., Lashkarev G.V., Borisenko D. N., Kolesnikov N. N., Tartakovskii A. I. Photoluminescence of two-dimensional GaTe and GaSe films // *2D Materials*, 2015. V. 2. P. 035010 (1-9).

109. Kolesnikov N. N., Borisenko E. B., Borisenko D. N., Timonina A. V. Structure and microstructure of GaTe crystals grown by high pressure vertical zone melting // J. Cryst. Growth, 2013. V. 365. N 1. P. 59-63.

110. Borisenko D. N., Dubinov A. E., Kolesnikov N. N., Kudasov Yu. B., Kulakov M. P., Shalynin A. I. Composition, unit cell parameters, and T_c in hexagonal NiS // J. Cryst. Growth, 2003. V. 253. N 1-4. P. 307-313.

111. Капустин А. А., Столяров В. С., Божко С. И., Борисенко Д. Н., Колесников Н. Н. Поверхностная природа квазидвумерных осцилляций Шубникова-де Гааза в $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ // ЖЭТФ, 2015. Т. 148. В. 2 (8). С. 321-332.

112. Vyasilev O. M., Kolesnikov N. N., Kulakov M. P., Schegolev I. F. Tl NMR study of $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_x$ single crystals with various T_c // *Physica C*, 1992. V. 199. N 1-2. P. 50-58.

113. He H., Bourges P., Sidis Y., Ulrich C., Regnault L. P., Pailhes S., Berzigiarova N. S., Kolesnikov N. N., Keimer B. Magnetic resonant mode in the single-layer high-temperature superconductor $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$ // *Science*, 2002. V. 295. N 5557. P. 1045-1047.

114. Tsvetkov A. A., van der Marel D., Moler K. A., Kirtley J. R., de Boer J. L., Meetsma A., Ren Z. F., Kolesnikov N. N., Dulic D., Damascelli A., Gruninger M., Schutzmann J., van der Ebb J. W., Somal H. S., Wang J. H. Global and local measures of the intrinsic Josephson coupling in $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ as a test of the interlayer tunneling model // *Nature*, 1998. V. 395. N 6700. P. 360-362.

115. Гаспаров Л. В., Кулаковский В. Д., Мисочко О. В., Тимофеев В. Б., Колесников Н. Н., Кулаков М. П. Комбинационное рассеяние света в монокристаллах сверхпроводников Тl-Ва-Са-Сu-О // *Письма в ЖЭТФ*, 1989. Т. 49, № 1. С. 58-61.

116. Gasparov L. V., Lemmens P., Brinkmann M., Hoffman A., Kolesnikov N. N., Thomas H., Winzer K., Güntherodt G. Electronic Raman scattering of Tl-2201 and Tl-2223 and the symmetry of the energy gap // *Phys. B. Condensed matter*, 1996. V. 223-224. N 1-4. P. 484-489.

117. Ursu I., Nistor L. C., Teodorescu V. S., Nistor S. V., Michaelescu I. N., Kolesnikov N. N., Konov V. I., Kulakov M. P., M. Starodumov Yu., Chapliev N. I., Shub V. E. Damage studies in cubic ZnSe single crystals grown from melt // *Appl. Physics A*, 1989. V. A48. N 5. P. 451-456.

118. Puchkov A. V., Fournier P., Timusk T., Kolesnikov N. N. Optical conductivity of high T_c superconductors: from underdoped to overdoped // *Phys. Rev. Lett.*, 1996. V. 77. N 9. P. 1853-1857.

119. Кулаков М. П., Колесников Н. Н., Зверькова И. И., Соколовская Ж. Д. О стабильности сверхпроводящей фазы $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ при нормальных условиях // *СФХТ*, 1992. Т. 5, № 11. С. 2078-2084.

120. Kolesnikov N. N., Kulakov M. P., Molchanov V. N., Schegolev I. F., Shibaeva R. P., Simonov V. I., Tamazyan R. A., Vyasilev O. M. Comparative study of Tl-2201 single crystals with $T_c=30$ and 110 K by means of X-ray structural analysis and NMR // *Physica C*, 1995. V. 242. N 3-4. P. 385-392.
121. Колесников Н. Н., Борисенко Е. Б., Шевченко С. А., Тимонина А. В., Борисенко Д. Н., Гнесин Б. А. Механические и электрические свойства керамики PbTe // *Деформация и разрушение материалов*, 2010. № 6. С. 31-35.
122. Puckov A. V., Fournier P., Basov D. N., Timusk T., Kapitulnik A., Kolesnikov N. N. Evolution of the pseudogap state of high- T_c superconductors with doping // *Phys. Rev. Lett.*, 1996. V. 77. N 15. P. 3212-3215.
123. Palczewski A. D., Kondo T., Khasanov R., Kolesnikov N. N., Timonina A. V., Rotenberg E., Ohta T., Bendounan A., Sassa Y., Fedorov A. V., Pailhès S., Santander-Syro A. F., Chang J., Shi M., Mesot J., Fretwell H. M., Kaminski A. Origins of large critical temperature variations in single layer cuprates // *Phys. Rev. B*, 2008. V. 78. N 5. P. 054323-1 – 054323-5.
124. Жуков А. А., Трунин М. Р., Соколов А. Т., Колесников Н. Н. Экспериментальное исследование температурной зависимости поверхностного импеданса монокристаллов $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8-\delta}$ и $YBa_2Cu_3O_{6.95}$ в микроволновом диапазоне частот // *ЖЭТФ*, 1997. Т. 112, № 6 (12). С. 2210-2222.
125. Вясилев О. М., Колесников Н. Н., Щеголев И. Ф. Переход от режима сильной связи к режиму слабой связи при понижении T_c в системе $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$ // *Письма в ЖЭТФ*, 1994. Т. 59. № 10. С. 663-666.
126. Колесников Н. Н., Коротков В. Е., Кулаков М. П., Логвенов Г. А., Молчанов В. Н., Мурадян Л. А., Симонов В. И., Тамазян Р. А., Шибаева Р. П., Щеголев И. Ф. Структура сверхпроводящих монокристаллов $TlBa_2(Ca_{0.87}Tl_{0.13})Cu_2O_7$, $T_c \sim 80$ К // *Письма в ЖЭТФ*, 1989. Т. 50. № 1. С. 40-43.
127. Брикенштейн В. Х., Колесников Н. Н., Кулаков М. П., Погосов Г. А., Хайкин Н. Ш. Исследование двупреломления кристаллического гексагонального CdS // *Изв. АН СССР, Неорган. матер.*, 1991. Т.27. № 1. С. 11-14.

128. Hermon H., Schieber M., James R. B., Lund J., Antolak A., Morse D. H., Kolesnikov N. N., Ivanov Yu. N., Goorsky M. S., Yoon H., Toney J., Schlesinger T. E. Homogeneity of CdZnTe detectors // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research A, 1998. V. 410. N 1. P. 100-106.

129. Борисенко Д. Н., Walmsley P. M., Golov A. I., Колесников Н. Н., Котов Ю. В., Левченко А. А., Fear M. J. Автоэлектронный источник зарядов на основе нанотрубок для низкотемпературных экспериментов // ПТЭ, 2014. № 6. С. 1-5.

130. Sidorov V. A., Petrova A. E., Pinyagin A. N., Kolesnikov N. N., Khasanov S. S., Stishov S. M. Physical properties and phase diagram of magnetic compound $\text{Cr}_{0.26}\text{NbS}_{1.74}$ at high pressures // ЖЭТФ, 2016. Т. 149. № 6. С. 1208-1212.

131. Колесников Н. Н. Устройство для определения поверхностного натяжения расплавов : авторское свидетельство 1357794 СССР. № 4060296/24-25; заявл. 23.04.86; опубл. 07.12.87, Бюл. № 45. 2 с.

132. Колесников Н. Н., Кведер В. В., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б. Датчик температуры расплава : пат. на изобретение 2366910 Рос. Федерация. № 2008104892/28; заявл. 13.02.08; опубл. 10.09.09, Бюл. № 25. 4 с.

133. Колесников Н. Н., Кведер В. В., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б. Композиционный материал на основе сульфида цинка и углерода : пат. на изобретение 2373137 Рос. Федерация. № 2008121156/15; заявл. 26.05.08; опубл. 20.11.09, Бюл. № 32. 5 с.

134. Левченко А.А., Колесников Н.Н., Борисенко Д.Н. Ампула для выращивания кристаллов в условиях микрогравитации : пат. на изобретение 2547758 Рос. Федерация. № 2014105414/05; заявл. 13.02.14; опубл. 10.04.15, Бюл. № 10. 4 с.

135. 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 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$: пат. на изобретение 2307785 Рос. Федерация. № 2006109290/28; заявл. 24.03.06; опубл. 10.10.07, Бюл. № 28. 4 с.

136. Колесников Н. Н., Кведер В. В., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б., Тимонина А. В. Способ получения наностержней селенида кадмия : пат. на изобрете-

ние 2334836 Рос. Федерация. № 2007106793/28; заявл. 22.02.07; опубл. 27.09.08, Бюл. № 27. 4 с.

137. Фадеев А. В., Кулаков М. П., Колесников Н. Н., Перминов В. И. Способ определения цинка : авторское свидетельство 1171695 СССР. № 3663066/23-26; заявл. 17.11.83; опубл. 07.08.85, Бюл. № 29, 2 с.

138. Колесников Н. Н., Кведер В. В., Борисенко Д. Н. Способ получения углеродных нанотрубок : пат. на изобретение 2311338 Рос. Федерация. № 2006114842/28; заявл. 03.05.06; опубл. 27.11.07, Бюл. № 33. 5 с.

139. Колесников Н. Н., Кведер В. В., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б., Гартман В. К., Орлов В. И., Тимонина А. В. Способ получения нанопорошка селено-теллурида цинка : пат. на изобретение 2415805 Рос. Федерация. № 2010104573/28; заявл. 09.02.10; опубл. 10.04.11, Бюл. № 10. 6 с.

140. Колесников Н. Н., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б. Способ получения монокристаллов теллурида галлия (II) : пат. на изобретение 2485217 Рос. Федерация. № 2012112188/05; заявл. 29.03.12; опубл. 20.06.13, Бюл. № 17. 5 с.

141. Кулаков М. П., Колесников Н. Н. Высокотемпературный сверхпроводящий материал и способ его получения : пат. на изобретение 2051210 Рос. Федерация. № 5056651/26; заявл. 26.03.92; опубл. 27.12.95, Бюл. № 36. 3 с.

142. Орлов В. И., Колесников Н. Н., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б. Способ эксфолиации слоистых кристаллических материалов : патент на изобретение 2519094 Рос. Федерация. № 2013105833/05; заявл. 12.02.13; опубл. 10.06.14, Бюл. № 16. 7 с.

143. 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 : пат. на изобретение 2318928 Рос. Федерация. № 2006120500/15; заявл. 13.06.06; опубл. 10.03.08, Бюл. № 7. 5 с.

144. Колесников Н. Н., Кведер В. В., Борисенко Е. Б., Борисенко Д. Н., Гартман В. К. Способ получения объемного теллурида кадмия прессованием : пат. на изобретение 2278186 Рос. Федерация. № 2004136448/15; заявл. 14.12.04; опубл. 20.06.06, Бюл. № 17. 4 с.

145. Колесников Н. Н., Кведер В. В., Борисенко Д. Н., Берзигиярова Н. С. Капиллярный вискозиметр : пат. на полезную модель 88150 Рос. Федерация. № 2009123046/22; заявл. 16.06.09; опубл. 27.10.09, Бюл. № 30. 2 с.

146. Левченко А. А., Котов Ю. В., Борисенко Д. Н., Колесников Н. Н. Холодный катод : пат. на изобретение 2572245 Рос. Федерация. № 2014142661/07; заявл. 22.10.14; опубл. 10.01.16, Бюл. № 1. 4 с.

147. Борисенко Д. Н., Кведер В. В., Колесников Н. Н., Кулаков М. П. Устройство для получения углеродных нанотрубок методом дугового разряда : пат. на изобретение 2220905 Рос. Федерация. № 2002104001/15; заявл. 13.02.02; опубл. 10.01.04, Бюл. № 1. 5 с.

148. Колесников Н. Н., Кведер В. В., Борисенко Д. Н. Способ обработки углеродных нанотрубок : пат. на изобретение 2296046 Рос. Федерация. № 2005132662/28; заявл. 25.10.05; опубл. 27.03.07, Бюл. № 9. 3 с.

149. Кулаков М. П., Фадеев А. В. О стехиометрии кристаллов селенида цинка, получаемых из расплава // Изв. АН СССР. Неорганич. матер., 1981. Т. 17. № 9. С. 1565-1570.

150. Чернышов А.И. Некоторые особенности кристаллизации ZnSe // Изв. АН СССР. Неорганич. матер., 1979. Т. 15. № 9. С. 1680-1681.

151. Holpton W.C., Watts R.K., Stinedurf R.D. Synthesis and melt growth of doped ZnSe crystals // J. Cryst. Growth, 1969. V. 6. N 1. P. 97.

152. Дубенский К.К., Соколов В.А., Ананьин Г.А. Выращивание кристаллов ZnSe из расплава, полученного путем синтеза из компонентов // ОМП, 1969. № 2. С. 30.

153. Прокофьев С.В. Зонная плавка CdTe // Изв. АН СССР. Неорганич. матер., 1970. Т. 6. № 6. С. 1077 -1080.

154. Lorenz M. R., Halsted R.E. High-purity CdTe by sealed ingot zone refining // J. Electrochem. Soc., 1963. V. 110. N 4. P. 343-344.

155. Mullin J.B., Sranghan B.W. The melt-growth and characterization of cadmium telluride // Rev. Phys. Appl., 1977. V. 12. N 2. P. 105-115.

156. Драчев В. В., Давыдов А. А., Картушина А. А., Соколов Е. Б. Выращивание ориентированных монокристаллов CdSe методом Бриджмена // Сб. науч. тр. по проблемам микроэлектроники МИЭТ, 1974. Вып. 19. С. 55-58.
157. Беляев Л. М., Тильварг А. Б., Панова В. П., Силиверстова Н. М., Смирнов С. П. Выращивание кристаллов CdS из расплава и исследование их свойств // Рост кристаллов, 1965. Т. IV. С. 255-260.
158. Беляев Л. М., Шаховский Г. П., Смирнов С. П., Кузьмина И. П. Получение кристаллов сернистого кадмия при повышенном давлении // Кристаллография, 1961. Т. 6. № 4. С. 641-643.
159. Атрощенко Л. В., Брянцев Ф. И., Саркисов Л. А., Сысоев Л. А. Особенности структуры монокристаллов $Zn_xCd_{1-x}S$, выращенных из расплава под давлением инертного газа // Изв. АН СССР. Неорганич. матер., 1972. Т. 8. № 6. С. 1147-1149.
160. Витриховский Н. И., Кипень А. А., Мыхалькив О. В., Пляушко Г. В. Исследование энергетической структуры смешанных монокристаллов CdS_xTe_{1-x} // ФТП, 1975. Т. 9. № 6. С. 1193-1195.
161. Глазов В. М., Чижевская С. Н., Евгеньев С. Б. Тепловое расширение веществ с алмазоподобной структурой и объемные изменения при их плавлении // ЖФХ, 1969. Т. 43. № 2. С. 372-379.
162. Hartmann H., Mach R., Selle B. Wide-gap II-VI compounds as electronic materials // Current topics in material science, 1982. V. 9. P. 1-414.
163. Narita K., Watanabe H., Wada M. Melting points of II-VI compounds under argon pressure // Jap. J. Appl. Phys., 1970. V. 9. N 10. P. 1278-1281.
164. Ficher A. G. Techniques for melt growth of luminescent semiconductor crystals under pressure // J. Electrochem. Soc., 1970. V. 117. N 2. P. 41-47.
165. Goldfinger P., Jeunehomme M. Mass-spectrometric and Knudsen-cell vaporization studies of 2A-6B compounds // Trans. Faraday Soc., 1963. V. 59. N 11. P. 2851-2857.
166. Кулаков М. П., Кулаковский В. Д., Савченко И. Б., Фадеев А. В. О фазовом переходе в кристаллах селенида цинка // ФТТ, 1976. Т. 18. № 7. С. 909-910.

167. Соколов В. А. Получение кристаллов селенида цинка и его аналогов кристаллизацией расплава под давлением // Тр. Гос. оптич. ин-та, 1983. Т. 54. № 188. С. 63-72.
168. Кулаков М. П., Соколовская Ж. Д. Термический анализ системы $\text{CdS}-\text{CdCl}_2$ // Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1971. Т. 73. № 9. С. 1444-1446.
169. Карась В. Р. Перспективные материалы для окон CO_2 -лазеров // Обзорная информация НИИТЭХИМ, сер. Монокристаллы, 1978. 51с.
170. Зломанов В. Н., Новоселова А. В. Р-Т-х диаграммы состояний систем металл-халькоген. М.: Наука, 1987. 208 с.
171. Appleby A. J. Solubility of noninteracting gases in molten salts // J. de chimie physique et de physico-chimie biologique, 1977. Т. 74. N 4. P. 447.
172. Bagdasarov K. S., Okinshevich V. V., Kholov A. N. On the theory of capture of gas bubbles by a crystal growing from the melt // Phys. Stat. Sol. (a), 1980. V. 58. P. 317.
173. Гегузин Я.Е., Крушанов В.С., Старухина Л.В. Движение жидкого включения в пересыщенном твердом растворе в поле температурного градиента // Кристаллография, 1984. Т. 29. № 4. С. 819-821.
174. Берг Л. Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969, С. 15.
175. ЕТО.035.011 ТУ: Цинк селенистый особой чистоты; ЕТО.021.006 ТУ: Кадмий селенистый особой чистоты; ЕТО.028.014 ТУ: Кадмий сернистый особой чистоты; ЕТО.035.012 ТУ: Цинк сернистый особой чистоты.
176. Берченко И. Н., Кревс В. Е., Средин В. Г. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. М.: Воениздат, 1982. 208 с.
177. Rau H. Nonstoichiometry of ZnSe and CdSe // J. Phys. Chem. Solids, 1978. V. 39. N 8. P. 879-882.
178. Иващенко Ю. И., Бродский В. П. Влияние поверхностного натяжения, плотности и вязкости жидкости, а также радиуса насадки на объем капель-спутников, образующихся при обрыве висячей капли // УФЖ, 1986. Т. 31. № 9. С. 1356-1359.

179. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Под ред. А. В. Новоселовой. М.: Наука, 1979. С. 280.
180. Жуховицкий А. А., Беяшенко Д. К., Бокштейн Б. С., Григорян В. А., Григорьев П. А., Гугля В. Г. Физико-химические основы металлургических процессов. М.: Металлургия, 1973. 391 с.
181. Хайдаров Г. Г. О связи поверхностного натяжения жидкостей с теплотой парообразования // ЖФХ, 1983. Т. 57. № 10. С. 2528-2529.
182. Shetty R., Balasubramanian R., Wilcox W. R. Surface tension and contact angle of molten semiconductor compounds. I. Cadmium telluride // J. Cryst. Growth, 1990. V. 100. N 1-2. P. 51-57.
183. Свойства элементов. Справочник. Под ред. М. Е. Дрица. М.: Металлургия, 1985. 672 с.
184. Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. М.: Химия, 1974. 688 с.
185. Кулаков М. П. Изменение удельного объема соединений $A^{II}B^{VI}$ при плавлении // Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1990. Т. 26. № 11. С. 2272 -2275.
186. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы). Справочник. М.: Мет., 1981. 208 с.
187. Wang Z.Q., Stroud D. Monte Carlo study of the liquid CdTe surface // Phys. Rev. B, 1989. V. 40. N 5. P. 3129-3132.
188. Suzuki H., Mori R. Phase study on binary system GaSe // Jap. J. Appl. Phys., 1974. V. 13. N 3. P. 417-423.
189. Gallium selenide (GaSe) crystal structure, lattice parameter, thermal expansion. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter 41C (Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I). Ed. by O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz. Springer-Verlag Berlin. URL: http://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-31360-1_424 (дата обращения: 06.06.16).
190. Чуйтонов К. А., Лебедев С. И. Прогноз изменения плотности при плавлении полупроводников // Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1985. Т. 21. № 8. С. 1310-1315.

191. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984, С. 57.
192. Пикус Г. Я., Тальнова Г. Н., Тычкина С. В. Кинетика испарения и состав кристаллов CdSe при отжиге в вакууме // Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1976. Т. 12. № 11. С. 1955-1959.
193. Пикус Г. Я., Тальнова Г. Н. Особенности испарения монокристаллов сульфида кадмия в вакууме // ФТТ, 1970. Т. 12. № 5. С. 1355-1362.
194. Ванюков А. В., Соловьев С. Л., Иванов Ю. М., Мейерович Е. В., Коваленко Л. С. Исследование процессов испарения сульфида свинца и сульфида цинка с помощью высокотемпературной масс-спектрометрии / Тез. докл. I Всесоюзной конференции «Получение и свойства полупроводниковых соединений типа A^2B^6 и A^4B^6 и твердых растворов на их основе», ч. I. М.: МИСИС, 1977. С. 31.
195. Humetnberger F., Sitter H., Mass-spectrometric study of the vapour composition in a hot-wall reaction tube for CdTe // J. Cryst. Growth, 1985. V. 72. N 1-2. P. 80-84.
196. Иванов Ю. М., Юхтанов Е. Д., Мензер А. Н., Ванюков А. В. Исследование испарения твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$, $CdSe_xTe_{1-x}$ // Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1972. Т. 8. № 10. С. 1860-1861.
197. Fiederle M., Fauler A., Babentsov V., Franc J., Konrath J., Webel M., Ludwig J., Benz K.W. Characterization of CdTe crystals grown by the vertical Bridgman method // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2003. V. 509. P. 70-75.
198. Kikuma I., Furucoshi M., Melt growth of ZnSe crystals under argon pressure // J. Cryst. Growth, 1977. V. 41. N 1. P. 103-108.
199. Ficher A. J. The preparation and the properties of crystals of the ZnS-type from melt // J. Electrochem. Soc., 1959. V. 106. N 4. P. 839-841.
200. Holton M. C., Watts P. K., Stinedurf R. D. Synthesis and melt growth of doped ZnSe crystals // J. Cryst. Growth, 1969. V. 6. N 1. P. 97-103.
201. Kikuma I., Selcine M. Growth of ZnSe crystals free from rod-like low-angle grain boundaries from the melt under argon pressure // J. Cryst. Growth, 1986. V. 75. N 3. P. 609-612.

202. Kimura H., Komiya M. Melt composition of II-VI compounds during crystal growth in a high pressure furnace // J. Cryst. Growth, 1973. V. 20. N 4. P. 283-291.
203. Боомгард В. Влияние газовой среды на процессы зонной плавки / «Зонная плавка». М.: Металлургия, 1966. С. 36-54.
204. Циглер Г. Количественный учет испарения при бестигельной зонной плавке / В кн.: «Зонная плавка». М.: Металлургия, 1966. С. 64-70.
205. Маделунг О. К теории зонной плавки полупроводниковых материалов в присутствии газовой фазы / В кн.: «Зонная плавка». М.: Металлургия, 1966. С. 55-63.
206. Вигдорович В. И. Совершенствование зонной перекристаллизации. М.: Металлургия, 1974. 256 с.
207. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977. 241 с.
208. ГОСТ 9206-80. Порошки алмазные. Технические условия.
209. Tolbert S. H., Alivisatos A. P. Size dependence of first-order solid-solid phase transition: the wurtzite to rock salt transformation in CdSe nanocrystals // Science, 1994. V. 265. P. 373-376.
210. Meyer B. K., Stadler W. Native defect identification in II-VI materials // J. of Cryst. Growth, 1996. V. 161. N 1-4. P. 119-127.
211. Marfaing Y. Fundamental studies on compensation mechanisms in II-VI compounds // J. of Cryst. Growth, 1996. V. 161. N 1-4. P. 205-213.
212. Гиршфельдер Д., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Иностранная литература, 1961. 930 с.
213. Арефьев К. М., Гусева М. А., Хомченков Б. М. Определение коэффициентов диффузии паров кадмия и магния в газах методом Стефана // Теплофиз. высоких температур, 1987. Т. 25. № 22. С. 250-255.
214. Карлов Н. В., Сисакян Е. В. Оптические материалы для CO₂-лазеров // Изв. АН СССР. Сер. Физическая, 1980. Т. 44. № 8. С. 1631-1638.
215. Wosten W. G., Geers M. G. Vapor pressure of ZnSe // J. Phys. Chem., 1962. V. 66. N 7. P. 1252-1253.

216. Справочник химика, т. 1. Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1971. С. 682.
217. Jordan A. S., Zupp R. R. Calculation of the minimum pressure, P-T diagram and solidus of ZnTe // J. Electrochem. Soc., 1969. V. 116. N 9. P. 1264-1268.
218. Rau M., Kutty T. R. N., Guides D. E., Carvalano J. R. F. Temperature saturate vapor pressure of sulfur // J. Chem. Thermodyn., 1973. V. 6. N 1. P. 291-292.
219. Handbook of chemistry and physics, 55th edition. Ed. by R.C. Weast. CRC Press, 1974. P. D-190.
220. Гурова И. И., Фадеев А. А. Способ определения кадмия : авторское свидетельство 1679248 СССР. № 4648570/26; заявл. 28.12.88; опубл. 23.09.91, Бюл. № 35. 3 с.
221. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Госхимиздат, 1960. 1016 с.
222. Колесников Н. Н., Стыркас А. Д. Способ извлечения теллура : пат. на изобретение 2377334 Рос. Федерация. № 2008116001/02; заявл. 22.04.2008; опубл. 27.12.09, Бюл. № 36. 4 с.
223. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1976. 543 с.
224. Lide D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88TH Edition. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, FL 2007. P. 6-42.
225. Комарь В. К., Вербицкая О. П., Карпова А. П. Исследование условий выращивания беспористых кристаллов селенида цинка из расплава // Сб. науч. тр. ВНИИМонокристаллов, Харьков, 1979. № 3. С. 158-159.
226. Кулаков М. П., Рязанова Н. Д., Фадеев А. В., Хасанов И. Ш., Иваненко С. Г. Коэффициент поглощения в селениде цинка, выращенном из расплава // Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1985. Т. 21. № 9. С. 1462-1467.
227. Yoshida H., Fujii T., Kamata A., Nakata Y. Undoped ZnSe single crystal growth by vertical Bridgman method // J. of Crystal Growth, 1992. V. 117. P. 75-79.
228. Terashima K., Takeda M. Typical macroscopic defects in ZnSe crystals grown from the melt // J. of Crystal Growth, 1991. V. 110. N 3. P. 623-625.

229. Сысоев Л. А., Ковалева А. Д. Корреляция изменения светорассеяния и плотности монокристаллов CdS при термообработке // Монокристаллы и техника, Харьков, 1973. Вып. 1 (8). С. 77-79.
230. Omino A., Suzuki T. Bridgman growth of ZnSe crystals with PBN crucible, sealed in a molybdenum capsule // J. Cryst. Growth, 1992. V. 117. N 1-4. P. 80-84.
231. Изобретения стран мира, 1991. Вып. 51. № 4-6.
232. Sklyarchuk V. M., Plevachuk Yu. O., Feichuk P. I., Shcherbak L. P. Transport properties and viscosity of liquid CdTe doped with In, Ge, and Sn // Inorganic Materials, 2002. V. 38. N 11. P. 1109–1113.
233. Migita M., Taike A., Shiihi M., Yamamoto H. P-type conduction of ZnSe highly doped with nitrogen by metallorganic molecular beam epitaxy / Abstracts of IV International conference on II-VI compounds, 1989. P. FR-3-3.
234. Зуев А. П., Кулаков М. П., Фадеев А. В., Кирейко В. В. Содержание кислорода в кристаллах ZnS, ZnSe и CdS, выращенных из расплава // Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1981. Т. 17. № 7. С. 1159-1161.
235. Radiation detectors for medical imaging. Ed. by J. S. Iwanczyk. CRC Press, 2016. P. 10.
236. Мизецкая И. Б., Олейник Г. С., Буденная Л. Д., Томашик В. Н., Олейник Н. Д. Физико-химические основы синтеза монокристаллов полупроводниковых твердых растворов соединений A^2B^6 . Киев: Наукова думка, 1986. 160 с.
237. Okada H., Kawanaka T., Ohmoto S. Study on the ZnSe phase diagramm by differential thermal analysis // J. Cryst. Growth, 1996. V. 165. N 1-2. P. 31-36.
238. Хань Ч. К., Можевитина Е. Н., Хомяков А. В., Потапова К. А., Кролевецкая В. Ю., Аветисов И. Х. Растворимость селена в нестехиометрическом селениде цинка // Успехи в химической технологии, 2015. № 3. С. 56-60.
239. Shin S. H., Bajaj J., Mondy L. A., Cheng D. T. Characterization of Te-precipitates in CdTe crystals // Appl. Phys. Lett., 1983. V. 43. N 1. P. 68-70.
240. Glass H. I., Socha A. J., Parfeniuk C. L., Bakken D. W. Improvements in production of CdZnTe crystals grown by the Bridgman method // J. of Cryst. Growth, 1998. V. 184-185. P. 1035-1038.

241. Sudharsanan B., Parnham K. B., Karam N. H. Cadmium zinc telluride detects gamma rays // Laser focus world, 1996. N 6. P. 199-203.
242. Bruder M., Schwarz H. J., Schmitt R., Maier H. Vertical Bridgman growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ and characterization of substrates for use in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ liquid phase epitaxy // J. of Cryst. Growth, 1990. V. 101. N 1-4. P. 266-269.
243. Xu Y., Jie W., He Y., Guo R., Wang T., Zha G. Size and distribution of Te inclusions in detector-grade CdZnTe ingots // Progress in natural science: Materials International, 2011. V. 21. P. 66-72.
244. Аветисов И. Х., Можевитина Е. Н., Хомяков А. В., Аветисов Р. И., Зиновьев А. Ю. Область гомогенности теллурида цинка // Материалы электронной техники, 2003. № 1. С. 4-10.
245. Avetisov I. C., Mozhevitina E. N., Khomyakov A. V., Avetisov R. I., Davydov A. A., Chegnov V. P., Chegnova O. I., Zhavoronkov N. V. Nonstoichiometry of ZnTe and CdTe vapor grown crystals / 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy. Warsaw, 11th-17th August, 2013. P. 383-384.
246. Mochizuki K., Youshida T., Igaki K. Growth of In-doped CdTe from Te excess solution and its characteristics as a γ -ray detector // J. Cryst. Growth, 1985. V. 73. N 1. P. 123-130.
247. Wilcox W. R., Kuo V. H. S., Gas bubble nucleation during crystallization // J. Cryst. Growth, 1973. V. 19. N 4. P. 221-228.
248. Дзюба А. С. Изменение объема газозаполненных полостей в ньютоновской среде // Изв. вузов. Физика, 1977. № 8 (182). С. 41-45.
249. Гегузин Я. Е., Дзюба А. С. Выделение газа, формирование и захват газовых пузырьков на фронте кристаллизации из расплава // Кристаллография, 1977. Т. 22. № 2. С. 348-353.
250. Гегузин Я. Е. К вопросу о зарождении и росте отрицательных кристаллов (пор) возникающих из пересыщенных растворов вакансий в кристаллической решетке // Рост кристаллов, 1957. Вып. 1. С. 1.
251. Дзюба А. С., Зу И. Взаимодействие газовых пузырьков с фронтом кристаллизации расплава // Кристаллография, 1985. Т. 30. № 6. С. 1177-1180.

252. Темкин Д. Е., Чернов А. А., Мельникова А. М. Захват инородных частиц кристаллом, растущим из расплава с примесями // Кристаллография, 1977. Т. 22. № 1. С. 27-34.
253. Чернов А. А., Темкин Д. Е., Мельникова А. М. О влиянии теплопроводности макрочастицы на ее захват кристаллом, растущим из расплава // Кристаллография, 1977. Т. 22. № 6. С. 1152-1156.
254. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. Л.: Химия, 1972. 200 с.
255. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
256. Кулаков М. П., Фадеев А. В., Лемперт С. А. Инфракрасное поглощение, обусловленное примесью железа в селениде цинка // Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1981. Т. 17. № 12. С. 2274-2275.
257. Hirt J. R., Pound G. M., Pierre G. R. St. Bubble nucleation // Met. Trans., 1970. V. 1(4). P. 939.
258. Rudolph P., Boeck T., Schmidt P. Thermodiffusion and morphological stability in convectionless crystal growth systems from melt and melt-solutions // Cryst. Res. and Technol., 1996. V. 31. N 2. P. 221-229.
259. Laugier A. Thermodynamics and phase diagram calculations in II-VI and IV-VI ternary systems using an associated solution model // Revue de Physique Appliquee, 1973. V. 8 (3). P. 259- 270.
260. Greenberg J. Thermodynamic basis of crystal growth. Springer-Verlag Berlin, 2002. P. 107.
261. Kulakov M. P., Shmurak S. Z. Structural changes in ZnS crystals on account of partial dislocation movement // Phys. Stat. Sol. (a), 1980. V. 59. P. 147-153.
262. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$. Под ред. М. Авена, Дж. С. Пренера. М.: Мир, 1970. 624 с.
263. Глазов В. М., Павлова Л. М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1981. 336 с.

264. Георгобиани А. Н. Широкозонные полупроводники A^2B^6 и перспективы их применения // УФН, 1974. Т. 113. № 1. С. 129-155.
265. Гегузин Я. Е., Дзюба А. С., Кононенко Н. В. Концентрационное уплотнение примеси на границе движущегося фронта кристаллизации расплава // Кристаллография, 1981. Т. 26. № 3. С. 571-577.
266. Kreissl J., Schulz H.-J. Transition-metal impurities in II-VI semiconductors: characterization and switching of charge states // J. Cryst. Growth, 1996. V. 161. N 1-4. P. 239-249.
267. Desnica U. V., Desnica-Francovic I. D., Magerle R., Burchard A., Deicher M. Experimental evidence of the self-compensation mechanism in CdS // J. Cryst. Growth, 1999. V. 197. N 3. P. 612-615.
268. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1973. С. 95-101.
269. Дзюба А. С. Механизм и кинетика растворения газового пузырька в жидкости // УФЖ, 1984. Т. 29. № 12. С. 1807-1813.
270. Mirov S. B., Gallian A., Martinez A., Fedorov V. F. Saturable absorbers for Q-switching of middle-infrared laser cavities : pat. 20140362879 A1 US. No 14/469,547; appl. 26.08.14; pub. 11.12.14. 8 p.
271. Воронов А. А., Козловский В. И., Коростелин Ю. В., Ландман А. И., Подмарьков Ю. П., Полушкин В. Г., Фролов М.П. Пассивный затвор на основе монокристалла $Fe^{+2}:ZnSe$ для модуляции добротности лазеров трехмикронного диапазона // Квантовая электроника, 2006. Т. 36. № 1. С. 1-2.
272. Mirov S. B., Fedorov V. F., Martyshkin D. V., Moskalev I. S., Mirov M. S., Gapontsev V. P. Progress in mid-IR Cr^{2+} and Fe^{2+} doped II-VI materials and lasers // Optical materials express, 2011. V. 1. N 5. P. 898-910.
273. Sorokin E., Naumov S., Sorokina I. T. Ultrabroadband infrared solid-state lasers // IEEE Journal of selected topics in quantum electronics, 2005. V. 11. N 3. P. 690-712.

274. Adetunji O. O., Roi N., Gui Y., Wright G., Ndap J. O., Burger A. Growth of Cr- and Co-doped CdSe crystals from high-temperature selenium solutions // J. of Electronic Materials, 2002. V. 3. N 7. P. 795-798.
275. Surkova T. P., Kaczor P., Zakrewski A. J., Swiatek K., Ivanov V.Yu., Godlewski M., Polimeni A., Eaves L., Giriat W. Optical properties of ZnSe, ZnCdSe and ZnSSe alloys, doped with iron // J. of Crystal Growth, 2000. V. 214-215. P. 576-580.
276. Guziewicz E., Kowalski B. J., Szamota-Sadowska K., Orlowski B. A., Masek J., Johnson R. L. The influence of the Fe 3d states on the electronic band structure of CdTe/Fe and bulk $\text{Cd}_{0.985}\text{FeTe}_{0.015}$ // J. of Alloys and Compounds, 1999. V. 286, P. 137-142.
277. Karinidou A., Nelkowski H., Roussos G. Near infrared luminescence of Ni and Fe doped ZnSe crystals // J. of Crystal Growth, 1982. V. 59. N. 1-2. P. 307-311.
278. Twardowski A., Ortenberg M., Demianuk M. Magnetization of ZnFeSe semi-magnetic semiconductors // J. of Crystal Growth, 1985. V. 72. N 1-2, P. 400-404.
279. Pokesch M., Irmcher K., Gebaner J., R. Krause-Rehberg. Reversible conductivity control and quantitative identification of compensating defects in ZnSe bulk crystals // J. of Crystal Growth, 2000. V. 214-215, P. 988-982.
280. Agrinskaya N. V., Matveev O. A. On the close compensation mechanism in CdTe(Li,Cl) crystals // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1989. V. 283. P. 263-264.
281. Panchuk O., Savitsky A., Fochuk P., Nykonyuk Ye., Parfenyuk O., Scherbak L., Ilaschuk M., Yatsunyk L., Feychuk P. IV group dopant compensation effect in CdTe // J. of Crystal Growth, 1999. V. 197. N 3. P. 607-611.
282. Грицив В.И. Анализ взаимодействия полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ с некоторыми металлами // Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1985. Т. 21. № 3. С. 370-374.
283. Surkova T. P., Permogorov S. A., Tenishev L. N., Galakhov V. R. Optical spectra and electronic structure of CdFeTe mixed crystals // J. of Cryst. Growth, 1998. V. 184-185. N 1-4. P. 1128-1131.

284. Krost A., Schulz H.J. Cr^{2+} infrared emission in CdS and CdSe / IV International Conference on II-VI compounds. 1989. P. Mo-3-3.
285. Marfaing Y. State of the art and prospects of photorefractive CdTe // J. of Crystal Growth, 1999. V. 197. N 3. P. 707-717.
286. Sharwa B. C. Diffusion in II-VI compounds and their alloys // Diffusion and Defect Data. Solid State Data, Pt. A, 1989, V. 64/65. P. 77-118.
287. Кулаков М. П., Гринев В.И. Инфракрасное поглощение селенида цинка, легированного алюминием // Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1980. Т. 16. № 2. С. 223-227.
288. Кулаков М. П. Структура коротковолнового края полосы решеточного поглощения в селениде цинка, легированном алюминием // Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1982. Т. 18. № 6. С. 895-898.
289. Кулаков М. П., Савченко И. Б., Фадеев А. В. Механические свойства легированных кристаллов ZnSe // Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1985. Т. 21, № 3. С. 378-381.
290. Osaka Asahi Metal Mfg. Co., Ltd. Determination of trace elements in high-purity zinc 6NS-2 grade, tellurium 6NS-2 grade, cadmium 6NS-1 grade by glow-arc discharge mass-spectrometry. Certificates of compliance.
291. Andreev Yu. M., Atuchin V. V., Lanskii G. V., Morozov A. N., Pokrovsky L. D., Sarkisov S. U., Voevodina O.V. Growth, real structure and applications of $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ crystals // Materials Science and Engineering B, 2006. V. 128. P. 205-210.
292. Yoshio B., Ko S. Method of manufacturing carbon microtube : pat. JP2005239439 Japan. JP20040047454; appl. 24.02.04; pub. 08.09.05. 5 p.
293. ГОСТ 10218-77. Криптон и криптоноксеноновая смесь. Технические условия.
294. ГОСТ 10157-79. Аргон газообразный и жидкий. Технические условия.
295. Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 244 с.

296. Сысоев Л. А., Райскин Э. К., Гурьев В. Р. Измерение температур плавления сульфидов, селенидов и теллуридов цинка и кадмия // Изв. АН СССР. Неорганич. матер., 1967. Т. 3. № 2. С. 390-391.
297. Глазов В. М., Вобст М., Тимошенко В. И. Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
298. Графит МГ-осч-7-3. ТУ 48-20-90-82. ЧЭЗ, Паспорт № 156 от 26.09.1989 г.
299. Пфанн В. Зонная плавка. М.: Мир, 1970. 340 с.
300. Карлслоу Г., Эгер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 487 с.
301. Пехович А. И., Жидких В.М. Расчеты теплового режима твердых тел. Л.: Энергия, 1968. С. 304.
302. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. школа, 1981. С. 390.
303. Скоробогатов Г.А., Брюквин В.А., Дзевницкий Б.Э. Кинетические и термодинамические свойства системы $\text{Fe}^{\text{пар}}$ -СО и роль газотранспортных реакций в формировании монокристаллических волокон α -Fe // ДАН, 1994. Т. 338. № 2. С. 200-204.
304. Kolb E. D., Laudise R. A. Hydrothermal crystallization of zinc selenide // J. Cryst. Growth, 1970. V. 7. N 2. P. 199-202.
305. Кузнецов В. А., Кузьмина И. П., Лазаревская О. А., Штернберг А.А., Ефремова Е. П., Костомаров Д. В. Выращивание полупроводниковых кристаллов A^2B^6 гидротермальным методом // Рост полупроводниковых кристаллов и пленок, ч. 2. Новосибирск, 1984. С. 51-69.
306. Washiyama M., Sato K., Aoki M. Solution growth of ZnS, ZnSe, CdS and their mixed compounds using tellurium as a solvent // Jap. J. Appl. Phys., 1979. V. 18. N 5. P. 869-872.
307. Aoki M., Washiyama M., Nakamura H., Sakamoto K. Solution growth of II-VI compounds // Jap. J. Appl. Phys., 1982. V. 21. N 1. P. 11-17.

308. Triboulet R., Legros R., Heurtel A., Sieber B., Didier G., Imhoff D. Properties of CdTe crystals, grown by THM using Cd as solvent // *J. Cryst. Growth*, 1980. V. 50. N 3. P. 654-658.

309. Roy U. N., Burger A., James R. B. Growth of CdZnTe crystals by travelling heater method // *J. Cryst. Growth*, 2013. V. 379. P. 57-62.

310. Chen H., Awadalla S. A., Iniewski K., Lu P. H., Harris F., Mackenzie J., Hasanen T., Chen W., Redden R., Bindley G., Kuvvetli I., Budtz-Jørgensen C., Luke P., Amman M., Lee J. S., Bolotnikov A. E., Camarda G. S., Cui Y., Hossain A., James R. B. Characterization of large cadmium zinc telluride crystals grown by traveling heater method // *J. of Appl. Phys.*, 2008. V. 103. P. 014903-1 – 014903-5.

311. Shiraki H., Funaki M., Ando Y., Tachibana A., Kominami S., Ohono R. THM growth and characterization of 100 mm diameter CdTe single crystals // *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2009. V. 56. N 4. P. 1717-1723.

312. Fiederle M., Duffar T., Babentsov V., Benz K. W., Dusserre P., Corregidor V., Dieguez E., Delaye P., Roosen G., Chevrier V., Launay J. C. Dewetted growth of CdTe in microgravity // *Cryst. Res. Technol.*, 2004. V. 39. N 6. P. 481–490.

313. Sylla L., Fauler A., Fiederle M., Duffar T., Dieguez E., Zanotti L., Zappettini A., Roosen G. Dewetting during the crystal growth of (Cd,Zn)Te:In under microgravity // *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2009. V. 56. N 4. P. 1747-1751.

314. Kaldis E. Nucleation and growth of single crystals by chemical transport // *J. Phys. Chem. Solids*, 1965. V. 26. N 12. P. 1702-1705.

315. Vohl P. A technique for vapor phase growth of zinc selenide // *Mater. Res. Bull.*, 1969. V. 4. N 9. P. 689-698.

316. Maksumoto K., Shimaka G. Crystal growth of ZnS and ZnSe by chemical transport using NH_4Cl as a transport agent // *J. Cryst. Growth*, 1986. V. 79. N 1-3, Pt. 2. P. 723-728.

317. Ballentyne D. W. G., Wethwatana S., White E. A. D. Kinetics of the vapor-phase growth of II-VI compounds in a sealed tube // *J. Cryst. Growth*, 1970. V. 7. N 1. P. 79-92.

318. Piper W. W., Polish S. J. Vapor-phase growth of single crystals of II-VI compounds // J. Appl. Phys., 1961. V. 32. N 7. P. 1270-1279.
319. Марков Е. В., Давыдов А. А. Выращивание ориентированных кристаллов CdS из паровой фазы // Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1975. Т. 11. № 10. С. 1755-1758.
320. Sankara N., Ramachandranb K. On the thermal and optical properties of ZnSe and doped ZnSe crystals grown by PVT // Journal of Crystal Growth, 2003. V. 247. P. 157–165.
321. Shifu Z., Beijun Z. Method and equipment for growing monocrystal of cadmium selenide by gas-phase vertical pulling : pat. CN1382842 A China. CN2002113405 appl. 28.02.02; pub. 04.12.02. 12 p.
322. Arnold G. P., Wenzel R. G. Parametric oscillator: a grating-coupled CdSe OPO // Applied Optics, 1977. V. 16. N 4. P. 809-810.
323. Bogachev M. B., Gorodnichev V. A., Kozintsev V. I., Konstantinov B. A., Movchan M. P., Sil`nitskii A. F. IR differential absorption lidar based on the optical parametric oscillator // Журнал прикладной спектроскопии, 1988. Т. 49. № 6. С. 978-982.
324. Bryant W. A. The fundamentals of chemical vapour deposition // J. Mater. Sci., 1977. V. 12. N 7. P. 1285-1306.
325. Cockayne B., Wright P. J. Metallorganic chemical vapour deposition of wide band gap II-VI compounds // J. Cryst. Growth, 1984. V. 68. N 1. P. 223-230.
326. Conolly J. Specification of “Raytran” material // Proc. SPIE, 1979. V. 181. P. 141-144.
327. Willingham C. B., Pappis J. Optical element, especially of zinc sulphide or selenide, having improved optical quality : pat. GB 2090237A Great Britain. No 8138005 appl. 16.12.81; pub. 07.07.82. 6 p.
328. Smith D. L., Pickhardt V. Y. Molecular beam epitaxy of II-VI compounds // J. Appl. Phys., 1975. V. 46. N 6. P. 2366-2374.
329. Chandhi S. K., Bhat I. Growth of CdTe on InSb by organometallic vapor phase epitaxy // Appl. Phys. Lett., 1984. V. 45. N 6. P. 678-680.

330. Stolyarova S., Amir N., Nemirovsky Y. Rapid thermal metal organic chemical vapor deposition of ZnTe // J. of Cryst. Growth, 1998. V. 186. N 1-2. P. 55-59.

331. Dutt B. K., Kim O. K., Sputrer W. G. Free carrier absorption of n-type ZnSe:Al // J. Appl. Phys., 1977. V. 48. N 5. P. 2110-2111.

332. Фридрих Х., Шнееволф Э., Сысоев Л., Тиссен К. Подвижность возбужденных светом носителей заряда в монокристаллах ZnS, выращенных методом Чохральского. Аннот. докл. IX междунар. конф. по физике полупроводников. М.: Наука, 1968. С. 119.

333. Blackmore G. W., Kourtney S. J., Roule A., Shaw N., Vere A. V. Boron segregation in Czochralski-grown CdTe // J. Cryst. Growth, 1987. V. 85. N 3. P. 335-340.

334. Крецу И. В., Максименко Б. А., Скобиола В. В. Методы выращивания кристаллов теллурида кадмия, ч. 1. Деп. ВИНТИ 2025-B86. 1986.

335. Sato K., Seki Y., Matsuda Y., Oda O. Recent developments in II-VI substrates // J. Cryst. Growth, 1999. V. 197. N 3. P. 413-422.

336. Roy D. W., Parson W. F. Method of forming zinc selenide infrared transmitting optical elements : pat. US 3454685 USA. No US19650489090; appl. 19.07.65; pub. 08.07.69. 6 p.

337. Сокол В. А., Рохленко Д. А., Кононова Л. И., Заворуева Р. С., Бромберг А. В. О возможности применения промышленных препаратов ZnSe для изготовления оптической керамики // Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1978. Т. 14. № 5. С. 855-857.

338. Бронников А. Д., Вальковский С. Н., Горбунов А. В., Ерофеев В. Н., Клас-сен Н.В., Кулаков М. П., Осипьян Ю.А. Проходные оптические элементы для CO₂-лазеров // Изв. АН СССР, сер. Физическая, 1983. Т. 47. № 8. С. 1527-1532.

339. Improvements in or relating to the manufacture of optical elements of zinc selenide : pat: GB1013156 Great Britain. No GB19620032134; appl. 21.08.62; pub. 15.12.65. 8 p.

340. Roy D. W. Parsons W. F. Sätt att framställa ett optiskt element av zinkselenid samt optiskt element framställt enligt sättet : pat. 303305 Sverige; Nr 9052/62; Inkom den 21.08.62; pub. 26.08.65. 10 p.

341. Hilton A.R. Infrared transmitting materials // J. Electron. Mater., 1973. V. 2. N 1. P. 87-114.
342. Juan H. J., Xie S. S., Lin D. F., Yan X. Q., Zhou Z. P., Ci L. J., Wang J. X., Gao Y., Song L., Lin L. F., Zhou W. Y., Wang G. Formation of ZnS nanostructures by simple way of thermal evaporation // J. Cryst. Growth, 2003. V. 258. N 3-4. P. 225-231.
343. Sreekumari P., Radhakrishnan T., Revaprasadu N., Kolawole G. A., O'Brien P. A single-source route to CdS nanorods // Chem. Commun., 2002. P. 564-565.
344. Wu X. C., Tao Y. R. Growth of CdS nanowires by physical vapor deposition // J. Cryst. Growth, 2002. V. 242. N 3-4. P. 309-312.
345. Zhao A. W., Meng G. W., Zhang L. D., Gao T., Sun S. N., Pang Y. T. Electrochemical synthesis of ordered CdTe nanowire arrays // Appl. Phys. A, 2003. V. 76. P. 537-539.
346. Cote M., Cohen M. L., Chadi D. J. Theoretical study of the structural and electronic properties of GaSe nanotubes // Phys. Rev. B, 1998. V. 58. N 8. P. R4277–R4280.
347. Ivanovskii A. L. Non-carbon nanotubes: synthesis and simulation // Russian Chemical Reviews, 2002. V. 71. N 3. P. 175-194.
348. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science, 2004. V. 306. P. 666-669.
349. Dufferwiel S., Schwarz S., Withers F., Trichet A. A. P., Li F., Sich M., Del Pozo-Zamudio O., Clark C., Nalitov A., Solnyshkov D. D., Malpuech G., Novoselov K. S., Smith J. M., Skolnick M. S., Krizhanovskii D. N., Tartakovskii A. I. Exciton–polaritons in van der Waals heterostructures embedded in tunable microcavities // Nature Communications, 2015. DOI: 10.1038/ncomms9579.
350. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах. Под ред. К. Хогарта. М.: Мир, 1968. 349 с.
351. Томашик В. Н., Грыцив В. И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$. Киев: Наукова думка, 1982. 168 с.

352. Акустические кристаллы. Под ред. М.П. Шаскольской. М.: Наука, 1982. 632 с.
353. Физика соединений A^2B^6 . Под ред. А.Н. Георгобиани, М. Шейкмана. М.: Наука, 1986. 320 с.
354. Edmund Optics. Optics and optical instruments annual catalog. 2015.
355. Szeles C., Bale D., Grosholz J. Jr., Smith G. L., Blostein M., Eger J. Fabrication of High Performance CdZnTe Quasi-Hemispherical Gamma-ray CAPture™ Plus Detectors // Proc. SPIE, 2006. V. 6319. P. 191-198
356. Bell R. O. Review of optical applications of CdTe // Revue de Physique Appliquee, 1977. V. 12 (2). P. 391-399.
357. Terahertz spectroscopy. Principles and applications. Ed. by S.L. Dexheimer. CRC Press, 2007. 350 p. ISBN 9780849375255.
358. Chenault D. B., Chipman R. A. Infrared birefringence spectra for cadmium sulfide and cadmium selenide // Applied Optics, 1993. V. 32. N 22. P. 4223-4227.
359. Bilbro J. Atmospheric laser Doppler velocimetry: and overview // Opt. Eng., 1981. V. 19. P. 533-541.
360. Han P. Y., Zhang X-C. Free-space coherent broadband terahertz time-domain spectroscopy // Measurement Science and Technology, 2001. V. 12. P. 1747-1756.
361. Davies A. G., Linfield E. H., Johnston M. B. The development of terahertz sources and their applications // Phys. Med. Biol., 2002, V. 47. N 21. P. 3679–3689.
362. Кукушкин В. А. Оптическая ректификация сильно сфокусированных импульсов ближнего инфракрасного диапазона в плазмонном волноводе // ЖТФ, 2008. Т. 78. № 10. С. 78-82.
363. Grebenev V., Bartels L. Simplified setup for electro-optic sampling of terahertz pulses // Applied Optics, 2003. V. 42. N 9. P. 1721-1725.
364. Frequency domain spectroscopy of THz radiation. Рекламные материалы Hamamatsu Photonics, 2004.
365. Vodopyanov K. L. Mid-infrared optical parametric generator with extra-wide (3–19- μ m) tunability: applications for spectroscopy of two-dimensional electrons in quantum wells // J. Opt. Soc. Am. B, 1999. V. 16. N 9. P. 1579-1586.

366. Martel G., Moisan J. Y., Lambert B., Gauneau M., Stephan S., Wollfer N., Gravey P., Aoudia A., Rzepka E., Marfaing Y., Triboulet R., Busch M. C., Hadj-Ali M., Koebel J. M., Siffert P., Bremond G., Zerrai A., Marrakchi G. Influence of zinc on the photorefractive behaviour of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{V}$ // *J. Cryst. Growth*, 1996. V. 161. N 1-4. P. 250-258.
367. Graszka K., Trivedi S. B., Yu Z., Kutcher S. W., Palosz W., Brost G. A. Low supersaturation nucleation and “contactless” growth of photorefractive ZnTe crystals // *J. Cryst. Growth*, 1997. V. 174. N 1-4. P. 719-725.
368. Millerd J. E., Brock N. J., Brown M. S., DeBarber P. A., Trivedi S. Resonant holographic interferometry with $\text{ZnTe}:\text{V}:\text{Mn}$ // *Applied Optics*, 1996. V. 35. N 26. P. 5275-5285.
369. Podlipensky A. V., Shcherbitsky V. G., Kuleshov N. V., Mikhailov V. P., Levchenko V. I., Yakimovich V. N. $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ and $\text{Co}^{2+}:\text{ZnSe}$ saturable-absorber Q-switches for 1.54- μm Er:glass lasers // *Optics Letters*, 1999. V. 24. N 14. P. 960-962.
370. Podlipensky A. V., Shcherbitsky V. G., Demchuk M. I., Kuleshov N. V., Levchenko V. I., Yakimovich V. N., Girard S., Moncorgé R. $\text{Cr}^{2+}:\text{Cd}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{Te}$ crystal as a new saturable absorber for 2 μm lasers // *Optics Communications*, 2001. V. 192. N 1-2, P. 65-68.
371. Tsai T-Y., Birnbaum M. Characteristics of $\text{Co}^{2+}:\text{ZnS}$ saturable absorber Q-switched neodymium lasers at 1.3 μm // *J. Appl. Phys*, 2001. V. 89. N 4, P. 2006-2012.
372. Воронов А. А. Генерационные и спектрально-кинетические характеристики лазера на кристалле $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. МФТИ, 2009.
373. Carrig T. J. The chalcogenide laser comes of age // *Laser Focus World*, 2002. V. 38. N 10. P. 75-78.
374. Smet P. F., Moreels I., Hens Z., Poelman D. Luminescence in sulfides: a rich history and a bright future // *Materials*, 2010. V. 3. P. 2834-2883.
375. Baltrameijunas R., Ryzhikov V. D., Gavryushin V., Kazlauskas A., Raciukaitis G., Silin V. I., Juodzbails D., Stepankevicius V. Luminescent and nonlinear spectroscopy of $\text{ZnTe}:\text{V}$ // *Optics Communications*, 2003. V. 266. N 1-2, P. 11-16.

py of recombination centers in isovalent doped ZnSe:Te crystals // J. of Luminescence, 1992. V. 52. P. 71-81.

376. Cool S., Miller S., Brecher C., Lingertat H., Sarin V., Riley K., Mashl S., Tylus P., Nagarkar V. Fabrication of ZnSe:Te by hot pressing techniques // IEEE Transactions on Nuclear Science, 2010. V. 57. N 3. P. 944-950.

377. Balcerzyk M., Klamra W., Moszyński M., Kapusta M., Szawlowski M. Non-proportionality and temporal response of ZnSe:Te scintillator studied by large area avalanche photodiodes and photomultipliers / Proc. of Fifth Int conf on Inorganic Scintillators and their Applications (SCINT99). Moscow, 1999. P. 571-576.

378. Funaki M., Ando Y., Jinnai R., Tachibana A., Ohno R. Development of CdTe detectors in Acrorad. URL: http://www.acrorad.co.jp/_skin/pdf/Development_of_CdTe_detectors.pdf (дата обращения 07.06.16).

379. Yamazaki T., Terayama K., Shimazaki T., Nakatani H. Impurity-doped GaSe radiation detector evaluated at 100 degrees C // Jap. J. of Appl. Phys., 1997. V. 36. N 1A. P. 378-379.

380. Atuchin V. V., Andreev Y. M., Kokh K. K., Lanskii G. V., Shaiduko A. V., Izaak T. I., Svetlichnyi V.A. Optimal doping of GaSe with isovalent elements // Proc. SPIE, 2013. V. 8772. P. 87721Q-1 – 87721Q-9.

381. Feng Z.-S., Kang Z.-H., Wu F.-G., Gao J.-Y., Jiang Y., Zhang H., Andreev Y. M., Lanskii G. V., Atuchin V. V., Gavrilova T. A. SHG in doped GaSe:In crystals // Optics Express, 2008. V. 16. N 13. P. 9978-9985.

382. Reshmi P. M., Kunjomana A. G., Chandrasekharan K. A., Meena M., Mahadevan C. K. Structural, electrical and mechanical properties of GaTe for radiation detector applications // International Journal of Soft Computing and Engineering, 2011. V. 1. N 5. P. 228-232.

383. Targeting cancer with nanoparticles // Materials Today, 2002. V. 5. N 11. P. 12.

384. Ball P. Nanolasers grown like snowflakes // Nature Science Update, April 4, 2003.

385. Duan X., Huang Y., Agarwal R., Lieber C. M. Single-nanowire electrically driven lasers // *Nature*, 2003, V. 421, P. 241-245.
386. Light manipulation // *Materials Today*, 2003. V. 6. N 10. P. 7.
387. Separate and detect // *Materials Today*, 2004. V. 7. N 4. P. 20.
388. Bhattacharjee B., Ganguli D., Chaudhuri S. Luminescent CdS nanoparticles embedded in polyethylene glycol (PEG 300) matrix thin film // *J. of Nanoparticle Research*, 2002. V. 4. P. 225–230.
389. Jones-Bey H. A. Nanocrystal solar cells combine organic and inorganic qualities // *Laser Focus World*, 2005. N 12. P. 36.
390. Zhang X-C. Terahertz wave imaging: horizons and hurdles // *Phys. Med. Biol.*, 2002. V. 47. P. 3667–3677.
391. Струкова Г. К. Изучение дислокаций в полупроводниках A^2B^6 методами химического травления и просвечивающей электронной микроскопии. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. Черноголовка, ИФТТ АН СССР, 1982. С. 52-78.
392. Осипьян Ю. А., Савченко И. Б. Экспериментальное наблюдение влияния света на пластическую деформацию кристаллов сульфида кадмия // *Письма в ЖЭТФ*, 1967. Т. 7. № 4. С. 130-132.
393. Кулаков М. П., Соколовская Ж. Д. Образование вюрцитной фазы селенида цинка при кристаллизации из газового потока // *Изв. АН СССР. Неорган. матер.*, 1985. Т. 21. № 1. С. 20-25.
394. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлургия, 1984. 256 с.
395. Антонов П. И., Бахолдин С. И., Галактионов Е. В., Тропп Э. А. Влияние анизотропии на термоупругие напряжения. *Изв. АН СССР. Сер. физическая*, 1980. Т. 44. № 2. С. 255-268.
396. Компания Hamamatsu. URL: <http://www.hamamatsu.com/us/en/index.html> (дата обращения 07.06.16).
397. Valdna V., Hiie J., Kallavus U., Mere A., Piibe T. $ZnSe_{1-x}Te_x$ solid solutions // *J. Crystal Growth*, 1996. V. 161. P. 177-180.

398. Demianiuk M. Growth of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ mixed crystals // Mater. Res. Bull., 1990. V. 25. N 3. P. 337-342.
399. Loferski J. L. Infrared optical properties of tellurium // Phys. Rev., 1954. V. 93. N 4. P. 707-716.
400. eV Products Inc. (USA). CZT planar material grades. URL: http://www.evproducts.com/pdf/Material%20Grades_H.pdf (дата обращения 08.06.16)
401. Senchenkov A. S., Egorov A. V., Barmin I. V. Dynamic situation on board the ISS and problem of crystal growth / 52th Int. Astronautical Congress, Toulouse, France, 2001. Preprint IAA-01-IAA.12.1.06.
402. Barmin I.V., Gorev N. A., Kiryanov A. I., Senchenkov A. S. Numerical study of small accelerations influence on composition uniformity of a growing crystal // Acta Astronautica, 2006. V. 59 P. 32-39.
403. Salk M., Fiederle M., Benz K. W., Senchenkov A. S., Egorov A. V., Matioukhin D. G. CdTe and $\text{CdTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ crystals grown by the travelling heater method using a rotating magnetic field // J. of Crystal Growth, 1994. V. 138. P. 161.
404. Fiederle M., Eiche C., Joerger W., Salk M., Senchenkov A. S., Egorov A.V., Ebling D. G., Benz K.W. Radiation detector properties of $\text{CdTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}:\text{Cl}$ crystals grown under microgravity in a rotating magnetic field // J. Crystal Growth, 1995. V. 166. N 1-4. P. 256-260.
405. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм. М.: Наука, 1981. 496 с.
406. Brus L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state // J. Chem. Phys., 1984. V. 80. P. 4403.
407. Gao M., Sun J., Dulkeith E., Gaponik N., Lemmer U., Feldmann J. Lateral patterning of CdTe nanocrystal films by the electric field directed layer-by-layer assembly method // Langmuir, 2002. V. 18 (10). P. 4098-4102.
408. Rybalka I. A., Galkin S. N., Voronkin E. F., Ryzhikov V. D. Effect of doping and heat treatment on the mechanical parameters of $\text{ZnSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$ crystals, grown from the melt // Crystallography reports, 2008. V. 53. N 7. P. 1163-1167.

409. Шмурак С. З., Кедров В. В., Классен Н. В., Шахрай О. А. Спектроскопия композитных сцинтилляторов // ФТТ, 2012. Т. 54. № 11. С.112-121.
410. Кулаков М. П., Негрий В. Д. Оптические свойства селенида цинка, легированного кислородом // Изв. АН ССР. Неорган. матер., 1990. Т. 26. № 11. С. 2280-2284.
411. Кулаков М. П., Фадеев А. В. Окисление механически полированного селенида цинка при нагревании на воздухе // Изв. АН ССР. Неорган. матер., 1983. Т. 19. № 3. С. 347-351.
412. Kapadnis R. S., Kale S. S., Vagh V. G. Studies on chemical synthesis of polycrystalline CdTeO₃ thin films // IOSR Journal of Engineering, 2013. V. 3. N 8. P. 1-4.
413. Nyquist R. A., Patzig C. L., Leugers A. The handbook of infrared and Raman spectral atlas of inorganic compounds and organic salts, v. 3. Academic Press, 1997. 224 p.
414. Мельникова Р. Я., Макатун В. Н., Печковский В. В., Потапович А. К., Драпкин В. З. Термическая дегидратация дигидратов селенитов цинка и марганца // ЖНХ, 1978. Т. 23. № 3. С. 691.
415. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Справочник по неорганической химии. М.: Химия, 1987. 320 с.
416. Gokul B., Matheswaran P., Sathyamoorthy R. Influence of annealing on physical properties of CdO thin films prepared by SILAR method // J. Mater. Sci. Technol., 2013. V. 29. N 1. P. 17-21.
417. Ooi P., Lee S., Ng S., Hassan Z., Hassan H. A. Far infrared optical properties of bulk wurtzite zinc oxide semiconductor // J. Mater. Sci. Technol., 2011. V. 27. N 5. P. 465-470.
418. Williams R. H. The identification of non-basal dislocations in GaSe by the etchpit technique // J. of Materials Science, 1970. V. 5. P. 566–572.
419. Mandal K. C., Mertiri A., Pabst G. W., Roy R. G., Cui Y., Battacharya P., Groza M., Burger A., Conway A. M., Nikolic R. J., Nelson A. J., Payne S. A. Layered III–VI chalcogenide semiconductor crystals for radiation detectors // Proc. SPIE, 2008. V. 7079. P. 7079O-1–7079O-12.

420. Semiletov S. A., Vlasov V. A. Electron diffraction study of phases in gallium–tellurium system // *Kristallografiya*, 1963. V. 8. P. 877–880.
421. Shi W., Ding Y. J., Fernelius N. Improvement on tuning ranges and output powers of THz waves based difference-frequency generation in GaSe /*Technical Digest of Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science*. Optical Society of America, 2003. paper CMW3.
422. Pal S., Bose D. N. Growth, characterization and electrical anisotropy in layered chalcogenides GaTe and InTe // *Sol. St. Comm.*, 1996. V. 97. N 8. P. 725-729.
423. Camassel J., Merle P., Mathieu H., Gouskov A. Near-band-edge optical properties of $\text{GaSe}_x\text{Te}_{1-x}$ mixed crystals // *Phys. Rev. B*, 1979. V. 19. N 2. P. 1060-1068.
424. Белевский С. Ф. Молекулярные спектры. М.: тип. МХТИ, 1970. 64 с.
425. Ren Z., Taskin A. A., Sasaki S., Segawa K., Ando Y. Large bulk resistivity and surface quantum oscillations in the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ // *Phys. Rev. B*, 2010. V. 82. N 24. P. 241306-1 – 241306-4.
426. Hruban A., Materna A., Dalecki W., Strzelecka G., Piersa M., Jurkiewicz-Wegner E., Diduszko R., Romaniec M., Orłowski W. Influence of chemical composition of liquid phase and growth process on physical properties of Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ compounds // *Acta Physica Polonica A*, 2011. V. 120. N 5. P. 950-953.
427. Kajokas A., Grigas J., Brilingas A., Banys J. Origin of anomalies of physical properties in Bi_2S_3 crystals // *Lithuanian Journal of Physics*, 1999. V. 39. N 1. P. 45-53.
428. *Chemistry of Elements*, 2nd edition. Ed. by N. N. Greenwood, A. Earnshaw. Butterworth-Heinemann, 1997. 1600 p.
429. Hor Y. S., Williams A. J., Checkelsky J. G., Roushan P., Seo J., Xu Q., Zandbergen H. W., Yazdani A., Ong N. P., Cava R. J. Superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ and its implications for pairing in the undoped topological insulator // *Phys. Rev. Lett.*, 2010. V. 104. N 5. P. 057001-1 - 057001-4.
430. Ren Z., Taskin A. A., Sasaki S., Segawa K., Ando Y. Optimizing $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ solid solutions to approach the intrinsic topological insulator regime // *Phys. Rev. B*, 2011, V. 84. N 16. P. 165311-1–165311-6.

431. Штрунц Х. Минералогические таблицы. М.: ГНТИ литературы по горному делу, 1962. 532 с.
432. Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I. Ed by O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 1998. 463 p. ISBN: 978-3-540-64583-2.
433. Noguera O., Merle-Méjean T., Mirgorodsky A. P., Smirnov M. B., Thomas P., Champarnaud-Mesjard J.-C. Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of TeO_2 // J. of Non-Crystalline Solids, 2003. V. 330, P. 50–60.
434. Adams M. J. Analysis of the Thermoelectric Properties of SnTe and SnSe . Thesis. The Ohio State University, 2012. 22 p.
435. LaLonde A. D., Pei Y., Wang H., Snyder G. J. Lead telluride alloy thermoelectrics // Materials Today, 2011. V. 14. N 11. P. 526-532.
436. He J., Kanatzidis M. G., Dravid V. P. High performance bulk thermoelectrics // Materials Today, 2013. V. 6. N 5. P. 166-176.
437. Клинкова Л. А., Гартман В. К., Гуляева Л. П., Романенко И. М. Ориентированное выращивание монокристаллов PbTe методом вертикальной сублимации. Известия АН СССР. Неорган. матер., 1988. Т. 24. № 8. С. 1271-1276.
438. Matsushita Y., Wiannecki P. A., Sommer A. T., Geballe T. H., Fisher I. R. Type II superconducting parameters of Tl -doped PbTe determined from heat capacity and electronic transport measurements // Phys. Rev. B, 2006. V. 74. N 13. P. 134512-1 – 134512-6.
439. Patel U., Hua J., Yu S. H., Avci S., Xiao Z. L., Claus H., Schlueter J., Vlasko-Vlasov V. V., Welp U., Kwok W. K. Growth and superconductivity of FeSe_x crystals // Appl. Phys. Lett., 2009. V. 94. P. 082508-1 – 082508-3.
440. Liu Y., Lin C. T. A comparative study of $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ single crystals grown by Bridgman and sel-flux techniques // J. Supercond. Nov. Magn., 2010. DOI 10.1007/s10948-010-0916-4.
441. Sales B. C., Sefat A. S., McGuire M. A., Jin R. Y., Mandrus D., Mozharivskyj Y. Bulk superconductivity at 14 K in single crystals of $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ // Phys. Rev. B, 2009. V. 79. N 9. P. 094521-1 – 094521-5.

442. Zajdel P., Zubko M., Kusz J., Green M. A. Single crystal growth and structural properties of iron telluride doped with nickel // *Cryst. Res. Technol.*, 2010. V. 45. No. 12. P. 1316–1320.
443. Chen G. F., Chen Z. G., Dong J., Hu W. Z., Li G., Zhang X. D., Zheng P., Luo J. L., Wang N. L. Electronic properties of single-crystalline $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ and $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$ // *Phys. Rev. B*, 2009. V. 79. N 14. P. 140509(R)-1 – 140509(R)-4.
444. Mirri C. Exotic superconductors: an infrared spectroscopy study. PhD Thesis in Physics, Universita di Roma, 2010. 167 p.
445. Schuster W., Mikler H., Komarek K. L. Transition metal – chalcogen systems VII: the iron-selenium phase diagram // *Monatshefte für Chemie*, 1979. V. 110. P. 1153-1170.
446. Sparks J. T., Komoto T. Metal-to-Semiconductor transition in hexagonal NiS // *Reviews of Modern Physics*, 1968. V. 40. No 4. P. 752-754.
447. McWhan D. B., Marezio M., Remeika J. P., Dernier P. D. Pressure-temperature phase diagram and crystal structure of NiS // *Phys. Rev. B*, 1972. V. 5. N 7. P. 2552-2555.
448. Elliott P. R. Constitution of Binary Alloys, 1st Supplement. McGraw-Hill: New York, 1965.
449. Coey L. M. D., Brusetti R. Heat capacity of nickel sulfide and its semimetal-metal transition // *Phys. Rev. B*, 1975. V. 11. N 2. P. 671-678.
450. Trahan J., Goodrich R. J., Watkins S. F. X-ray diffraction measurements on metallic and semiconducting hexagonal NiS // *Phys. Rev. B*, 1970. V. 2. N 6. P. 2859-2863.
451. Blitz W. Beiträge zur systematischen Vervandtschaftslehre. 69. Über das System Nickelmonosulfid/Nickeldisulfid/Schwefel // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1936. V. 228. N 3. P. 275-296.
452. Berthier C., Jerome D., Molinie P. NMR study on 2H-NbSe_2 single crystal: a microscopic investigation of the charge density waves state // *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1978. V. 11. P. 797-814.

453. Braam D., Gomez C., Tezok S., de Mello E. V. L., Li L., Mandrus D., Kee H.-Y., Sonier J. E. Magnetic properties of the helimagnet $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ observed by μSR // *Phys. Rev. B*, 2015. V. 91. N 14. P. 144407-1 – 144407-4.
454. Miydai T., Kikuchi K., Kondo H., Sakka S., Arai M., Ishikawa Y. Magnetic properties of $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ // *J. of Phys. Society of Japan*, 1983. V. 52. N 4. P. 1394-1401.
455. Abraham Y., Holzwarth N. A. W., Williams R. T. Electronic structure and optical properties of CdMoO_4 and CdWO_4 // *Phys. Rev. B*, 2000. V. 62. N 3. P. 1733-1741.
456. Qing-Guo W., Liang-Bi S., Hong-Jun L., Wei X., Hui Y., Li-He Z., Xiao-Dong X., Feng W., Hui-Li T., Da-Peng J., Jun X. Growth and spectroscopic characteristics of Nd-doped PbWO_4 crystal // *Chin. Phys. B*, 2012. V. 21. No. 5. P. 054217-1–054217-7.
457. Chakrabarti A., Hermann K., Druzinic R., Witko M., Wagner F., Petersen M. Geometric and electronic structure of vanadium pentoxide: A density functional bulk and surface study // *Phys. Rev. B*, 1999. V. 59. N 16. P. 10583-10590.
458. Ružička M., Hartmanová M., Besedičová Š. Preparation and electrical conductivity of V_2O_5 single crystals // *Kristall und Technik*, 1975. V. 10. N 9. P. 957-961.
459. Tepper B., Richter B., Dupuis A.-C., Kühlenbeck H., Hucho C., Schilbe P., bin Yarmo M. A., Freund H.-J. Absorption of molecular and atomic hydrogen on vacuum-cleaved V_2O_5 (001) // *Surface Science*, 2002. V. 496. P. 64-72.
460. Morosin B., Ginley D. S., Hlava P. F., Carr M. J., Baughman R. J., Schirber J. E., Venturini E. L., Kwak J. F. Structural and compositional characterization of polycrystals and single crystals in the Bi- and Tl-superconductor systems: Crystal structure of $\text{TlCaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_7$ // *Physica C: Superconductivity*, 1988. V. 152. N 5. P. 413-423.
461. Hopfinger T., Lomello-Tafin M., Jorda J. L., Galez P., Couach M., Gladyshevskii R. E., Soubeyroux J. L. Unsubstituted Tl-1223: a possible candidate for high current applications of superconductivity // *Physica C: Superconductivity*, 2001. V. 351. P. 51-57.
462. Bourges P. From magnons to the resonance peak: spin dynamics in high- T_c superconducting cuprates by inelastic neutron scattering / In: *The gap symmetry and fluc-*

tuations in high-temperature superconductors. Ed. by J. Bok, G. Deutscher, D. Pavuna, S.A. Wolf. N.-Y.: Plenum, 1998. P. 349-371.

463. Fong H. F., Bourges P., Sidis Y., Regnault L. P., Ivanov A., Gu G. D., Koshizuka N., Keimer B. Neutron scattering from magnetic excitations in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ // Nature, 1999. V. 398. P. 588-591.

464. Колесников Н. Н., Борисенко Е. Б., Борисенко Д. Н., Терещенко А. Н., Тимонина А. В. Синтез и рост из расплава кристаллов $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0-1$). Фазовый состав и свойства. / Тез. LVII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности». Севастополь, 24-27 мая 2016. С. 54.

465. Колесников Н.Н., Борисенко Е.Б., Шевченко С.А., Тимонина А.В., Борисенко Д.Н. Влияние термообработки на микроструктуру, электрические и механические свойства керамики теллурида свинца./Тез. LVII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности». Севастополь, 24-27 мая 2016. С. 55.

466. Borisenko E. B., Berezin V. A., Gartman V. K., Matveev D. V., Shachlevich O. F., Kolesnikov N. N. Structural and magnetic ordering of CrNb_3S_6 single crystals grown by gas transport method / Abstracts of XV International conference on intergranular and interphase boundaries in materials. Moscow, May 23-27, 2016. P. 97.

467. Колесников Н. Н., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б., Тимонина А. В. Трубки сульфида цинка, армированные углеродными нановолокнами, полученные по методу химического осаждения из пара / Тр. XIII международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». Курск, 24-26 мая 2016. С. 143-146.

468. Тулина Н. А., Россоленко А. Н., Шмытько И. М., Колесников Н. Н., Борисенко Д. Н., Сироткин В. В., Борисенко И. Ю. Частотные свойства гетероструктур на основе селенида висмута в эффектах резистивных переключений. Эксперимент, численное моделирование // Изв. РАН, Сер. Физическая, 2016. Т. 80. № 6. С. 741-743.

469. Колесников Н. Н., Кулаков М. П. Поверхностное натяжение расплава сульфида цинка // Расплавы, 1995. № 3. С. 92-95

470. Borisenko E. B., Kolesnikov N. N., Senchenkov A. S., Fiederle M. Crystal growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ by the traveling heater method in microgravity on board of Foton-M4 spacecraft. *J. Cryst. Growth*, 2017. V. 457, P. 262-264.

471. Tonndorf P., Schwarz S., Kern J., Niehues I., Del Pozo-Zamudio O., Dmitriev A. I., Bakhtinov A. P., Borisenko D. N., Kolesnikov N. N., Tartakovskii A.I., de Vasconcellos S. M., Bratschitsch R. Single-photon emitters in GaSe. *2D Materials*, 2017. V. 4, P. 021010-1 – 021010-6.

Список приложений

Приложение А. Результаты расчета экономического эффекта от использования ZnSe взамен KCl при производстве проходной оптики	- 349
Приложение Б. Письмо об электрооптических модуляторах из ZnSe	- 355
Приложение В. Письмо научно-организационного отдела АН ССР об ОКР на разработку оборудования для выращивания кристаллов	- 356
Приложение Г. Протокол исследований терагерцевых свойств нелинейных материалов ZnTe, GaTe, GaSe	- 357
Приложение Д. Протокол измерения характеристик образца теллурида кадмия в ближнем ИК диапазоне	- 363
Приложение Е. Копии дипломов и свидетельств о наградах на национальных и международных выставках	- 367
Приложение Ж. Перечень научных результатов лаборатории физико-химических основ кристаллизации (зав. лаб. Н. Н. Колесников), включенных в списки «Важнейшие результаты ИФТТ РАН» за 2002-2016 гг.	- 379
Приложение З. Справка о прямых экспортных поставках опытной продукции (кристаллов и изделий из них) в лаборатории физико-химических основ кристаллизации ИФТТ РАН (зав. лабораторией Н. Н. Колесников)	- 380
Приложение И. Акт использования (ООО «Миракрис»)	- 382
Приложение К. Справка о наработке опытной продукции (кристаллов и изделий из них) в лаборатории физико-химических основ кристаллизации ИФТТ РАН (зав. лабораторией Н. Н. Колесников)	- 384
Приложение Л. Справка о выполнении опытно-конструкторских работ	- 386

Приложение А

СОГЛАСОВАНО

Зам. директора ИФТТ АН СССР

Классен Н.В.

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель предприятия

п.н. А-7499

А.А. Мильто

28 " 07 1986 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ

расчета экономического эффекта от использования

ZnSe взамен KCl при производстве проходной оптики.

Наименование показателей	До внедрения	После внедрения.
Годовой объем производства оптических элементов	24	I
Себестоимость оптических элементов на одну машину, руб.	2500	788
Количество выпускаемых машин в год, шт.	10	10
Годовой экономический эффект, руб.	-	17130

Приложение: Расчет экономического эффекта на 6 листах

РАСЧЕТ

ожидаемого экономического эффекта от использования
 $ZnSe$ взамен KCl при производстве проходной
 оптики на машины типа "Бирюза".

Применение монокристалла селенида цинка для изготовления проходных оптических элементов мощных лазерных установок обеспечит, по сравнению с оптическими элементами из монокристалла хлористого калия, более высокую механическую прочность, лучевую стойкость и стойкость к различным атмосферным воздействиям оптических элементов, что позволит в несколько раз увеличить их срок эксплуатации.

Расчет проведен в соответствии с Методикой определения экономической эффективности создания и использования новой техники, изобретений и рационализаторских предложений в отрасли № 74.0551-06-78

Годовой экономический эффект определяется по формуле:

$$ЭС = (C_1 - C_2) \cdot A$$

где C_1 и C_2 - себестоимость годового объема производства оптики по базовому и новому варианту, руб.

A - годовой объем производства машин в расчетном году, в натуральных единицах, шт.

Дополнительные капитальные затраты не требуются
 $(K_1 = K_2 = 0)$

к
Исходные данные р а с ч е т у

Наименование показателей	Обозначение	Показатели	
		по базовому варианту	по новому варианту.
- Объем машин "Бирюза" выпуска- емых в год, шт.	A	10	10
- Годовое количество оптических элементов, шт.	шт.	24	1
- Средняя часовая тарифная ставка шлифов. IV разряда, руб.	-	0,64	0,64
- Трудоемкость на единицу продукции нормо/ч (изготовление одного элемента оптики)	-	26,0	32,0
- Трудоемкость на установку проходной оптики, нормо-ч	-	6,0	6,0
- Трудоемкость юстировки проходной оптики, нормо-ч	-	12,0	12,0
- Дополнительная заработная плата, %	-	12,5	12,5
- Отчисления на социальное страхование, %	-	14	14
- Мощность станка при изготовлении оптики, кВт.	-	1,0	1,0
- Мощность лазерной машины "Бирюза", кВт.	-	100,0	100,0

Расчет выполнен по данным предприятия п.я. А-7499.

Использование $ZnSe$ вместо KCl влияет на изменения затрат по
следующим статьям себестоимости:

1. Материалы
2. Зарплата с начислениями
3. Электроснабжение

I. Расчет затрат по материалам

Наименование статей.	по базовому варианту	по новому варианту.
- Стоимость I кг калий-хлор (<i>KCl</i>)	150	-
- Стоимость I кг цинк-селена (<i>ZnSe</i>)	-	7000
- Расход на годовую программу, кг	2,5	0,100
- Стоимость материалов, руб.	450	700

2. Расчет затрат на заработную плату
при изготовлении оптики.

Наименование затрат	по базовому варианту	по новому варианту.
- Трудоемкость на одну единицу оптики	26,0	32,0
- Трудоемкость на годовую программу, нормо-ч.	624	32,0
- Средняя часовая тарифная ставка, руб.	0,64	0,64
- Основная заработная плата, руб.	399	20
- Дополнительная заработная плата, руб.	50	2
- Отчисления на соцстрах от основной и дополнительной зарплаты, руб.	67	3
- Заработная плата с начислениями, руб.	516	25

3. Расчет заработной платы при установке и юстировке оптики на одну машину.

Наименование показателей	по базовому варианту	по новому варианту
- Трудоемкость на годовую программу, нормо-ч.	432	18
- Средняя часовая тарифная ставка, руб.	0,64	0,64
- Основная зарплата, руб.	276	11
- Дополнительная зарплата, руб.	35	1
- Отчисления на соцстрах, руб.	46	2
- Заработная плата, руб.	357	14

4. Расчет затрат на электроэнергию

Наименование статей.	по базовому варианту	по новому варианту.
- Расход электроэнергии при производстве оптики станком в 1 кВт.	624	32
- Количество часов при юстировке машин	288	12
- Расход электроэнергии при юстировке машины мощностью 100 кВт.	28800	1200
- Общее количество электроэнергии	29424	1232
- Стоимость электроэнергии, руб. (из расчета 4 коп. за 1 кВт/час.)	1177	49

Расчет себестоимости (З) годового объема работ от использования *ZnSe* взамен *KCl* при производстве проходной оптики на одну лазерную машину типа "Бирюза"

Наименование статей затрат	по базовому варианту $З_1$	по новому варианту $З_2$
1. Материалы	450	700
2. Основная зарплата с начислениями при изготовлении оптики	516	25
3. Основная зарплата при установке и юстировке оптики	357	14
4. Затраты на электроэнергию	1177	49
Итого:	2500	788

Годовой экономический эффект равен:

$$Э = (2500 - 788) \cdot 10 = 17130 \text{ руб.}$$

Зам.начальника отделения



А.Г.Танцюра

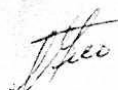
Начальник отдела



Ю.В.Шабалин

Согласовано

Инженер лаборатории 520



Л.Н.Ушакова

Приложение Б

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР



МОСКОВСКИЙ
ордена Трудового Красного Знамени
инженерно-физический институт

115409, Москва, Каширское шоссе, 31
Тел. 114-87-66, 114-84-32

Директору ИФТТ АН СССР
академику Осипьяну Ю.А.

№ 1006 000 3320 600/13
от 02.06.85
На №

М.И. Осипьяну
ИФТТ
170585

В МИФИ проводятся работы по созданию электрооптических систем измерения параметров пучков заряженных частиц. Основным элементом конструкции первичного преобразователя является электрооптический кристалл. Как показали наши исследования, наиболее перспективным материалом, обеспечивающим наилучшие характеристики, оказался кристалл селенида цинка $ZnSe$. В полевых первичных преобразователях применяются кристаллы $ZnSe$, изготовленные в ИФТТ АН СССР.

Преобразователи прошли предварительные испытания при исследовании пучков микросекундной и наносекундной длительности. Высокое качество изготовленных образцов позволило обеспечить требуемые метрологические характеристики преобразователя. Оптическое пропускание при нанесении просветляющего покрытия составило 50% на длине волны источника 0,63 мкм. При воздействии на кристалл прямоугольными импульсами длительностью от 0,1 мкс до 100 мкс с амплитудой до 100 В в линейном режиме рабочей характеристики кристалла получена глубина модуляции не менее 30%.

Прошу выразить благодарность сотрудникам Вашего института за любезно оказанную помощь при изготовлении кристаллов селенида цинка

Проректор МИФИ по научной работе

А.С. Александров


исп. Соловьев
тел. 114-28-15

2115-1691
25 05 85

Центр связи с населением
и указаний по всем вопросам

Приложение В

М.Т. Куликов
Генер. орг. отдел
22.05.86 № 1003-2713/475
22.05.86


 АКАДЕМИЯ НАУК
 СОЮЗА
 СОВЕТСКИХ
 СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
 РЕСПУБЛИК

117901, ГСП-I, Москва, В-71,
Ленинский просп., 14
Тел. 237-98-49

На № _____

Директору Института физики
 твердого тела АН СССР
 академику Осипьяну Ю.А.

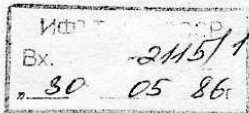
В.И. Ерофееву
Дир. орг. отдела
30.7.86

Научно-организационный отдел АН СССР в дополнение к письму от 01.04.86. № 10103-2713/349 сообщает Вам заключение Минхимпрома по разработке Института "Получение из расплава кристаллов селенида цинка для ИК-оптики" (письмо Минхимпрома от 20.03.86. № 02/2-II-762, исп. Куликов, т. 228-88-83).

Заключение: В 1986 г. НИО "Монокристаллпреактив" будет начата опытно-конструкторская разработка оптических монокристаллов селенида цинка по техзаданию ГОИ им. С.И. Вавилова. В основу этой разработки положены достижения Института физики твердого тела АН СССР. В 1985 г. совместно с ним разработано и выдано ВНИИ ЭТО (МЭП) техническое задание на разработку промышленной установки, необходимой для организации промышленного производства оптических монокристаллов селенида цинка. Совместные работы в этом направлении будут продолжены в XII пятилетке.

Просьба включить соответствующие работы в годовой план Института по реализации результатов НИР.

Зам. начальника
Научно-организационного
отдела АН СССР *П.В. Коржавин*


Р. Куликов
26.06.86.

МПФ Гознако. 1985. Зан. 84-5555.

Приложение Г

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора ИФТТ РАН



А.А. Левченко

2014 г

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора ИАиЭ СО РАН



д.т.н.

О.И. Потатуркин

2014 г

ПРОТОКОЛ

исследований терагерцовых свойств нелинейных кристаллов ZnTe, GaTe, GaSe

г. Новосибирск

9 апреля 2014 г.

Цель исследований – определение показателя преломления и коэффициента поглощения нелинейных кристаллов ZnTe, GaTe, GaSe в области спектра от 0,2 до 2,6 ТГц с разрешением не хуже 20 ГГц.


Образцы для исследования предоставлены Институтом физики твердого тела РАН в следующем количестве: кристаллы ZnTe с размерами 10×10×1 мм ориентации (110) – 2 штуки, кристаллы GaTe с размерами 12×12×0,45 мм ориентации (0001) – 2 штуки, кристаллы GaSe с размерами 10×7×0,5 мм ориентации (0001) – 2 штуки.

Исследования проведены в Институте автоматики и электрометрии СО РАН с помощью широкополосного терагерцового спектрометра на основе фемтосекундного волоконного лазера.

Полученные терагерцовые свойства образцов представлены в приложении.

От ИФТТ РАН

Зав. лаб. физико-химических основ
кристаллизации

 Н.Н. Колесников

От ИАиЭ СО РАН

Зав. лаб. информационной оптики

к.т.н.  С.М. Борзов

м.н.с.  Н.А. Николаев

Исследование образцов проведены с помощью разработанной и созданной системы широкополосной терагерцовой спектроскопии на основе излучения второй гармоники волоконного эрбиевого лазера с генерацией в фотопроводящей антенне и поляризационно-оптической регистрацией.

Образцы помечены в уголках маленькими черным штрихами обозначающими номер. Один штрих – образец №1, два штриха – образец №2. Каждый образец сканировался три раза. На графиках приведены результаты обработки экспериментальных данных, усредненных по трем сканированиям. Вертикальными штрихами отображено среднеквадратичное отклонение (СКО) полученной величины.

Исследования проводились в осушённой атмосфере для уменьшения поглощения парами воды терагерцового излучения. Ярко выраженные всплески СКО на частотах в районе 1,1, 1,2, 1,7, 2,2 2,25 ТГц связаны с поглощением терагерцового излучения остаточными парами воды.

Исследование образцов кристаллов ZnTe

Терагерцовые свойства первого и второго образца кристаллов ZnTe совпали с хорошей точностью (обе кривые лежат в пределах СКО).

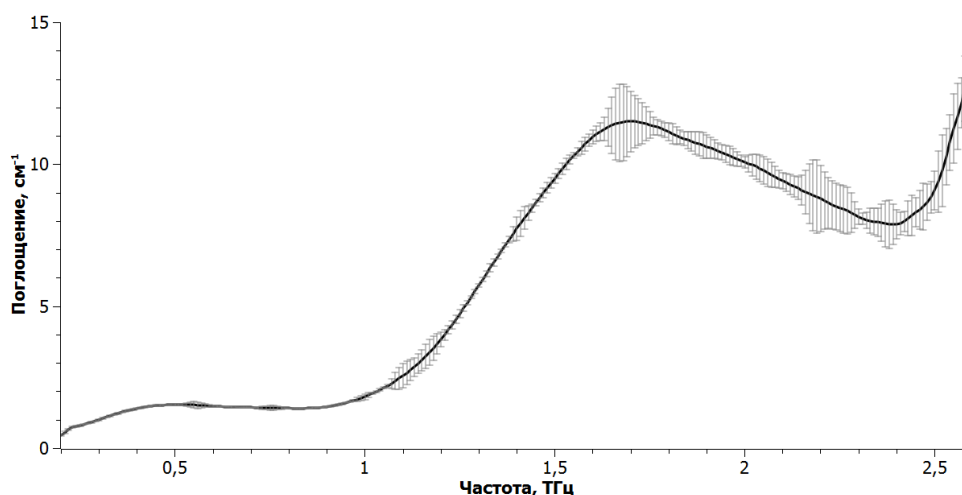


Рис. 1. Спектр поглощения кристаллов ZnTe.

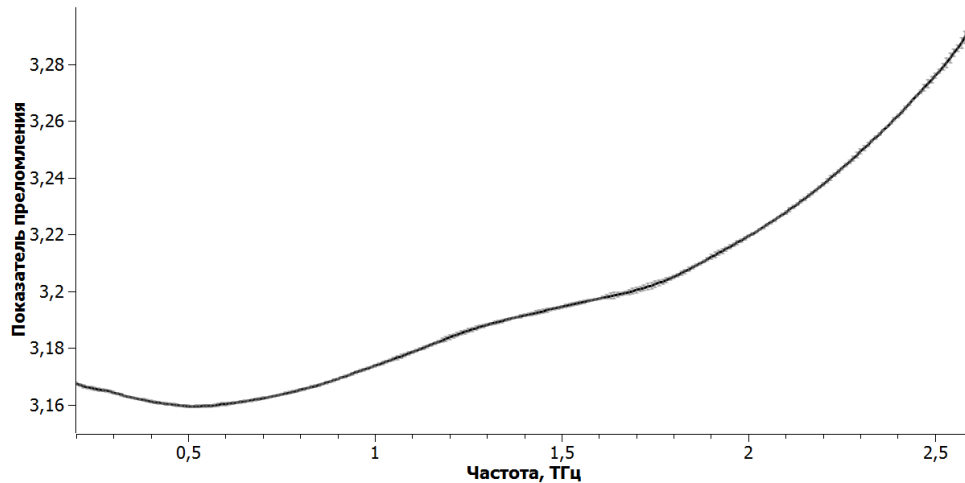


Рис. 2. Показатель преломления кристаллов ZnTe.

Исследование образцов кристаллов GaTe

Исследование данных кристаллов затруднено из-за отсутствия параллельности поверхностей образца, неопределенности толщины, и наличия микроструктуры в виде линейных бороздок. Для расчета характеристик материала толщина образцов установлена 450 мкм.

Сильное рассеяние терагерцового излучения на структуре материала приводит к значительной неопределённости (завышению значения) при расчете поглощения (система регистрации не «видит» рассеянное излучение) рис. 3 и рис 4. Это особенно выражено на высоких частотах (выше 0,6 ТГц). Поглощение на длинах волн 0,5 – 1,2 мм, соответствующих спектральному диапазону ниже 0,6 ТГц близко во всех случаях. Это свидетельствует о том, что характерный размер рассеивающей микроструктуры составляет менее сотен микрон, а зависимость свойств образца от ориентации относительно поляризации терагерцового излучения связана с направленностью и периодичностью микроструктуры. Достоверно можно отметить наличие пика поглощения на частоте около 2,05 ТГц, который вероятно связан с фононной модой материала.

Переменная толщина образца и сильное рассеяние терагерцового излучения на микроструктуре материала приводит к большой неопределенности определения показателя преломления, что видно из рис. 5 и рис. 6. Достоверно можно от-

метить, что в материале присутствует значительная разность показателей преломления вдоль бороздок и перпендикулярно им.

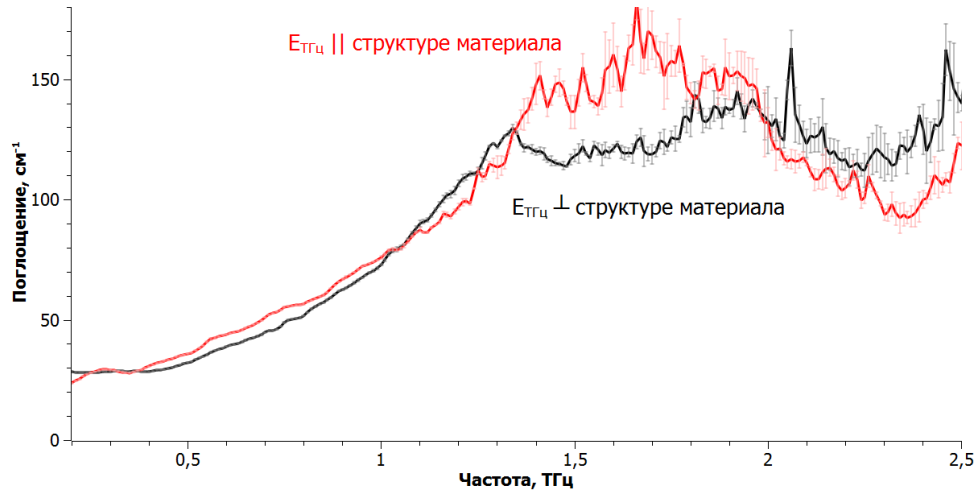


Рис. 3. Спектры поглощения образца №1 кристалла GaTe.

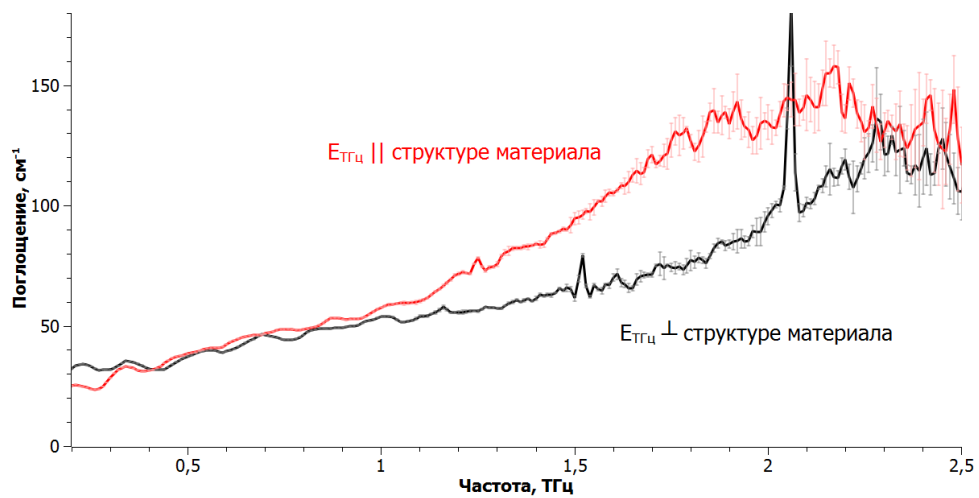


Рис. 4. Спектры поглощения образца №2 кристалла GaTe.

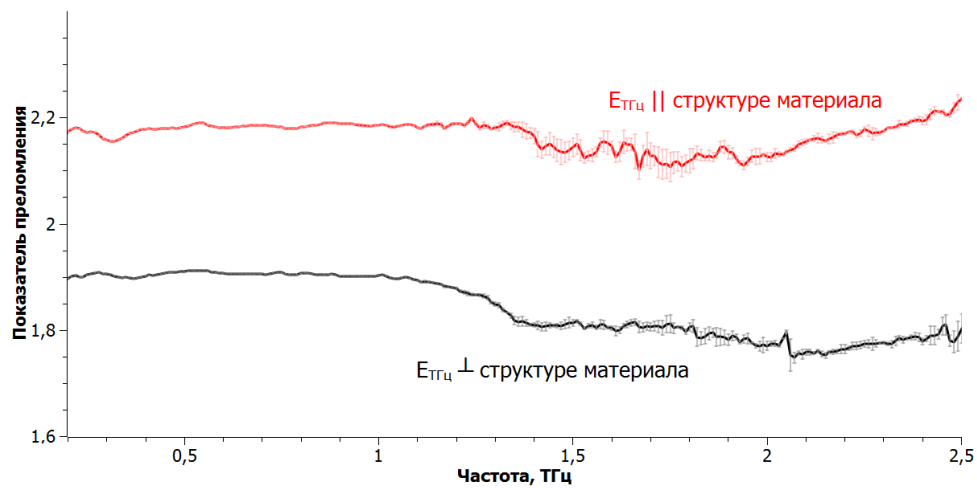


Рис. 5. Показатель преломления образца №1 кристалла GaTe.

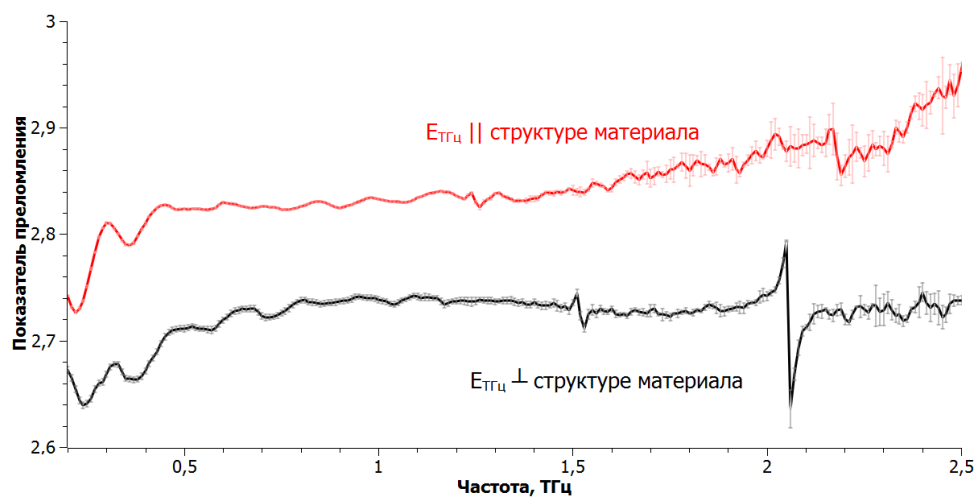


Рис. 6. Показатель преломления образца №2 кристалла GaTe.

Исследование образцов кристаллов GaSe.

Терагерцовые свойства первого и второго образца обеих ориентаций кристаллов GaSe совпали с некоторой точностью, кривые лежат в пределах 10% от приведенных на рис. 7 и рис. 8.

Ошибку в определение характеристик вносит рассеяние терагерцового излучения на неровностях и дефектах поверхности образцов. В сравнении с данными других авторов (Ching-Wei Chen et. al. Optical properties and potential applications of ϵ -GaSe at terahertz frequencies // J. Opt. Soc. Am. B /Vol. 26, No. 9 2009 P. A58—A65) качественное поведение поглощения и показателя преломления хорошо соответствует, но тем не менее в нашем случае кривая показателя преломления смещена вниз на 0,04.

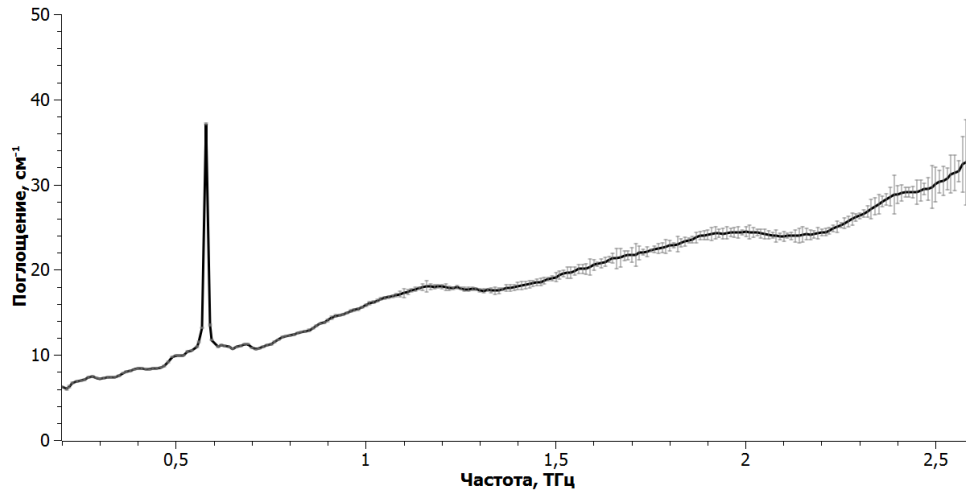


Рис. 7. Спектр поглощения кристаллов GaSe.

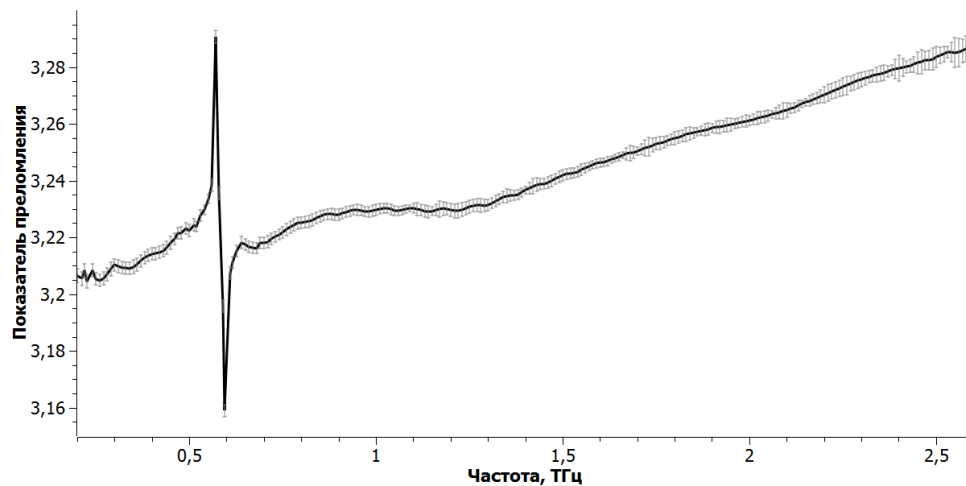


Рис. 8. Показатель преломления кристаллов GaSe.

Заключение

Экспериментально определены свойства кристаллов ZnTe в терагерцовой области спектра. Наличие малого поглощения $< 2 \text{ см}^{-1}$ на частотах ниже 1 ТГц свидетельствует о хорошем качестве кристаллов.

Показано, наличие фоновых линий в кристаллах GaTe и GaSe на частотах 2,05 и 0,58 ТГц соответственно. Результаты демонстрируют необходимость тщательной подготовки образцов (параллельность граней, отсутствие дефектов) для определения их свойств в терагерцовом диапазоне с высокой точностью.

Приложение Д

ПРОТОКОЛ

Измерений характеристик пропускания образца теллурида кадмия в ближнем ИК диапазоне

1. Дата проведения измерений – с 27 мая по 10 июня 2016 г.
2. Место проведения измерений – Институт общей физики, Отдел колебаний.
3. Объект измерений – пластинка кристаллического теллурида кадмия 6х6х1 мм, ориентированная в плоскости [110].
4. Цель измерений – измерение спектральных и пространственных характеристик пропускания в оптическом ИК диапазоне.
5. Метод измерений – получение изображения пучка лазера 1064 нм на матрице ПЗС-камеры после прохождения через образец кристалла и измерение спектральных характеристик пропускания с помощью двухлучевого спектрофотометра.
6. Условия испытаний – значения температуры воздуха, влажности и атмосферного давления соответствуют нормальным по ГОСТ 15150-69.
7. Определяемый показатель – изображения с ПЗС-камеры и спектр пропускания кристалла.
8. Средства измерений – лазерный модуль 1064 нм, ПЗС-камера, двухлучевой спектрофотометр.

Таблица 1

Состав средств измерения

№	Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы	Характеристики
---	--	----------------

1	Лазерный модуль LCS-T-12 (1064 нм)	Длина волны – 1064 нм; выходная мощность – 50 мВт; диаметр пучка 0.8 мм
2	ПЗС-камера Видеоскан-415/K USB	Размер матрицы – 6.5х4.83 мм; размер пикселя – 8.3х8.3 мкм
3	Спектрофотометр Shimadzu UV-3101PC	Спектральный диапазон – от 190 нм до 3200 нм; разрешение до 0.1 нм; ширина щели – 0.2 нм

9. Проведение измерений.

9.1. Исследование оптического качества образца.

9.1.1. Образец устанавливался в оптическую схему, изображенную на рис. 1.

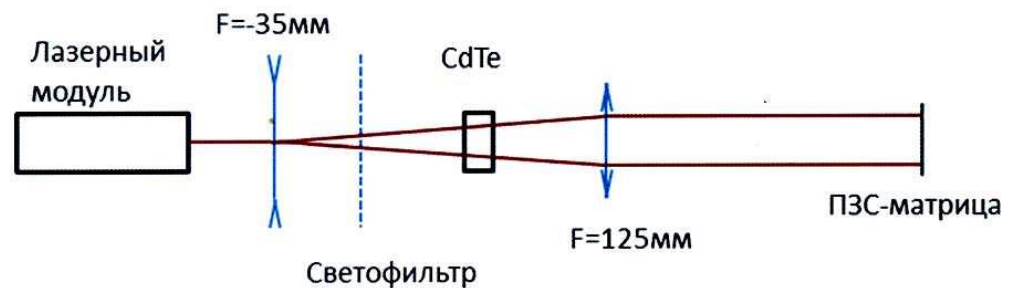


Рис. 1. Схема для исследования однородности пропускания образца CdTe.

9.1.2. С помощью ПЗС-камеры наблюдались изображения профиля лазерного пучка, прошедшего через образец. На рис. 2 и 3 продемонстрированы кадры без образца и с образцом.

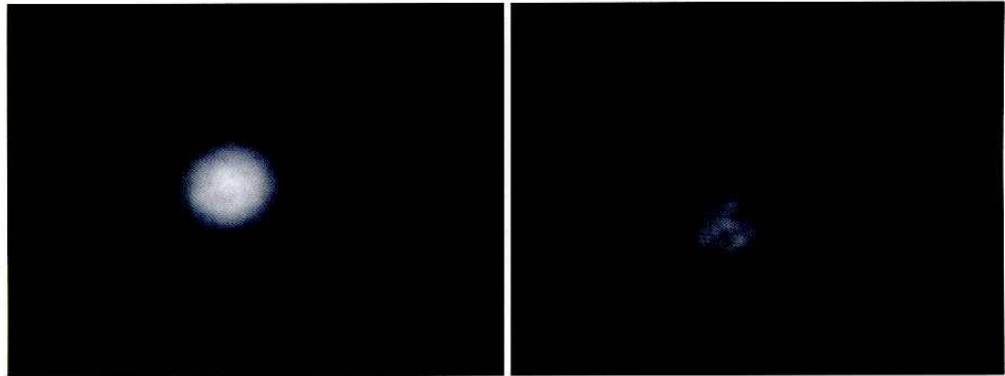


Рис. 2. Профиль лазерного пучка

Рис.3. Профиль пучка, прошедшего через образец CdTe.

9.2. Измерение спектра пропускания образца CdTe.

9.2.1. Образец CdTe помещался в двухлучевой спектрофотометр Shimadzu UV-3101PC. Спектр пропускания образца, полученный в автоматическом режиме, представлен на рис. 4.

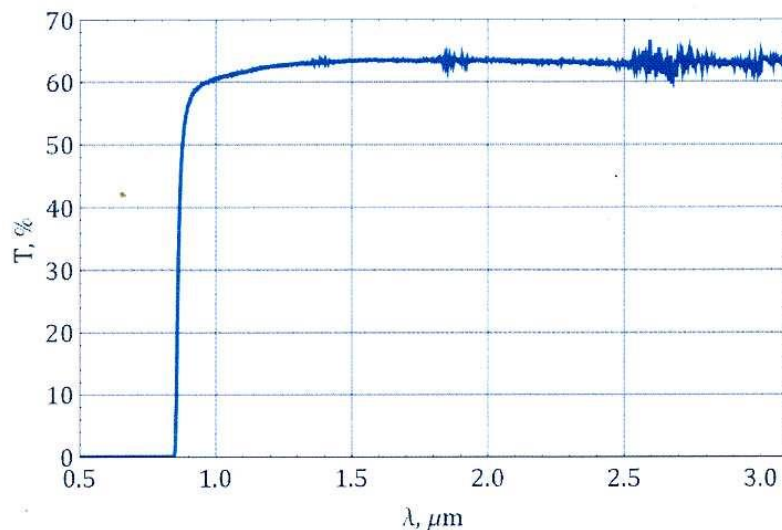


Рис. 4. Спектр пропускания образца теллурида кадмия.

10. Результаты испытаний

10.1. Результаты испытаний образца кристаллического CdTe представлены в виде профилей гауссова пучка с длиной волны 1064 нм до и после прохождения через образец и спектра пропускания образца в видимом и ближнем ИК-диапазоне.

11. Выводы

11.1. Условия проведения испытаний соблюдены.

11.2. Испытания проведены в полном запланированном объеме.

11.3. В результате проведенных испытаний выяснено, что исследуемый образец кристалла теллурида кадмия обладает высоким (на уровне френелевских отражений от границ раздела кристалл-воздух) пропусканием в диапазоне длин волн от 1 до 3 мкм и полностью непрозрачен для волн длиной менее 850 нм (вплоть до 500 нм). Также при просвечивании образца излучением с длиной волны 1064 нм не обнаружено существенных искажений профиля лазерного пучка, что позволяет сделать вывод об однородности коэффициента пропускания и отсутствии оптических дефектов по всей площади образца.

зам. директора ИОФ РАН по научной работе,
заведующий Отделом колебаний

д. ф.-м. н.

Гарнов С. В.



Зав. лабораторией лазерной спектроскопии, к. ф.-м. н.

Букин В. В.

младший научный сотрудник ОК

Долматов Т. В.

Приложение Е

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ
ЗНАКАМ

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL
PROPERTY, PATENTS
AND TRADEMARKS



III степени

*За высокий научно-технический уровень разработки
«Универсальная технология выращивания
кристаллов II-VI соединений»
награждается участник V Московского
международного салона инноваций и инвестиций
Институт физики твердого тела РАН*

Руководитель

A handwritten signature in black ink, likely belonging to B.P. Simonov, the official responsible for the award.

Б.П. Симонов





V Московский международный
салон инноваций и инвестиций

ДИПЛОМ

Награждается

Бронзовой медалью

Институт физики твердого тела РАН

за разработку

Универсальная технология выращивания

кристаллов

II-VI соединений

Министр образования и науки
Российской Федерации

А.А. Фурсенко

Москва, ВВЦ, 15–18 февраля 2005 года

VIII МЕЖДУНАРОДНЫЙ
САЛОН ПРОМЫШЛЕННОЙ
СОБСТВЕННОСТИ



ИЗОБРЕТЕНИЯ,
ПРОМЫШЛЕННЫЕ ОБРАЗЦЫ
ТОВАРНЫЕ ЗНАКИ

«АРХИМЕД-2005»

ДИПЛОМ

Решением Международного Жюри
награждается

СЕРЕБРЯНОЙ МЕДАЛЬЮ

Институт физики твердого тела (ИФТТ) РАН
за разработку «Кристаллы широкозонных
соединений $A^{IV}B^{VI}$ для инфракрасной техники
и оптоэлектроники» (Колесников Н.Н.)

Председатель
Международного Жюри,
Президент Евразийской
патентной организации

А.Н. Григорьев

Президент Салона

Д.И. Зезюлин

Руководитель
Федеральной службы по
интеллектуальной собственности,
патентам и товарным знакам

Б.П. Симонов



3-я международная специализированная выставка

ЛАБОРАТОРИЯ - 2005

ДИПЛОМ

С МЕДАЛЬЮ

НАГРАЖДАЕТСЯ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА РАН

**ЗА МОНОКРИСТАЛЛЫ ТЕЛЛУРИДА ЦИНКА
ДЛЯ СИСТЕМ БЕСКОНТАКТНОГО ДОСМОТРА
ГРУЗОВ И ПАССАЖИРОВ
(Н.Н. КОЛЕСНИКОВ)**



Председатель Оргкомитета
Заместитель Руководителя Федерального
агентства по техническому
регулированию и метрологии

 **В.Н. Крутиков**

Президент
Русской выставочной компании
"ЭКСПОДИЗАЙН"

 **С.П. Поважный**

Директор выставки

 **Ю.А. Баранник**



EHREN-URKUNDE

IENA 2005

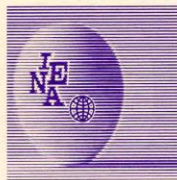
INTERNATIONALE

FACHMESSE

»IDEEN-ERFINDUNGEN-

NEUHEITEN«

NÜRNBERG 2005




Nikolaj Kolesnikow
Ministerium für Ausbildung und
Wissenschaft der Russischen
Föderation

wird für die Teilnahme an der IENA 2005 – Internationale Fachmesse – Ideen,
Erfindungen, Neuheiten – ausgezeichnet.

Die Erfindung / Neuheit

Universelle Technologie der Züchtung der Kristalle der Verbindungen A II B VI
The universal technology for the generation of crystals of the connections A II B VI
hat maßgeblich zum Erfolg der IENA 2005 beigetragen.

Nürnberg, 5. November 2005


AFAG Projektleitung IENA



ОРГКОМИТЕТ
VII МЕЖДУНАРОДНОГО ФОРУМА
ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ XXI ВЕКА



СВИДЕТЕЛЬСТВО

О НАГРАЖДЕНИИ

Институт физики твёрдого тела РАН

**За творческий вклад в разработку нанопорошковой
технологии получения объёмных материалов на
основе II-VI соединений**

МЕДАЛЬЮ

VII МЕЖДУНАРОДНОГО ФОРУМА
ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ XXI ВЕКА



МИНИСТР ПРАВИТЕЛЬСТВА МОСКВЫ,
ЗАМЕСТИТЕЛЬ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ ОРГКОМИТЕТА

Е.А. ПАНТЕЛЕЕВ

24-27 АПРЕЛЯ 2006 г.
МОСКВА, «ЭКСПОЦЕНТР»

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ
ЗНАКАМ

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL
PROPERTY, PATENTS
AND TRADEMARKS



*Институт физики твердого тела
Российской Академии Наук
за разработку «Нанопорошковая технология получения
объемных материалов на основе соединений $A''B^VI$ »*



Руководитель

Б.П. Симонов

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ
ЗНАКАМ

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL
PROPERTY, PATENTS
AND TRADEMARKS



НАГРАЖДАЕТСЯ

В номинации «100 лучших изобретений России»

Институт физики твердого тела РАН

за способ получения наностержней селенида кадмия

(патент РФ № 2334836)

и способ получения наночастиц галлия

(патент РФ № 2336371)



Руководитель

Б.П. Симонов

ХII МЕЖДУНАРОДНЫЙ
САЛОН ПРОМЫШЛЕННОЙ
СОБСТВЕННОСТИ



ИЗОБРЕТЕНИЯ,
ПРОМЫШЛЕННЫЕ ОБРАЗЦЫ,
ТОВАРНЫЕ ЗНАКИ

«АРХИМЕД-2009»

ДИПЛОМ

Решением Международного Жюри
награждается

ЗОЛОТОЙ МЕДАЛЬЮ

Учреждение Российской академии наук
Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН)
за разработку «Нанотрубки сульфида цинка,
армированные углеродными нановолокнами»
(Колесников Н.Н., Кведер В.В.,
Борисенко Д.Н., Борисенко Е.Б.)

Председатель
Международного Жюри,
Президент Евразийской
патентной организации

А.Н. Григорьев

Президент Салона

Д.И. Зезюлин

Руководитель
Федеральной службы по
интеллектуальной собственности,
патентам и товарным знакам

Б.П. Симонов

Россия, Москва, 01.04 – 03.04.2009 г.



**IX МОСКОВСКИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ
САЛОН ИННОВАЦИЙ И ИНВЕСТИЦИЙ**

ДИПЛОМ


награждается
золотой медалью

Институт физики твёрдого тела РАН,
Учреждение Российской академии наук

за разработку

Нанотрубки сульфида цинка, армированные
углеродными нановолокнами

Министр образования и науки
Российской Федерации

 А. А. Фурсенко

МОСКВА, ВВЦ, 2009

**ВЫСОКИЕ
ТЕХНОЛОГИИ**
HIGH
TECHNOLOGY OF
**XXI
ВЕКА**

СВИДЕТЕЛЬСТВО

О НАГРАЖДЕНИИ ПОЧЕТНЫМ ЗНАКОМ

11-го МЕЖДУНАРОДНОГО ФОРУМА «ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ XXI ВЕКА»

СЕРЕБРЯНАЯ СТАТУЭТКА «СВЯТОЙ ГЕОРГИЙ»

ОРГКОМИТЕТОМ НАГРАЖДАЕТСЯ

Лауреат конкурса

«Высокие технологии – основа модернизации экономики и развития промышленности»

Учреждение Российской академии наук Институт физики твердого тела РАН,
г. Черноголовка

за конкурсный проект

**«Нanomатериалы на основе халькогенидов металлов для инфракрасной техники,
оптоэлектроники и детекторов ионизирующих излучений»**



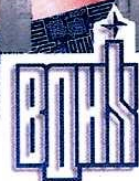
МЭР МОСКВЫ
ПРЕДСЕДАТЕЛЬ ОРГКОМИТЕТА ФОРУМА

Ю.М. ЛУЖКОВ

Москва, ЦВК «ЭКСПОЦЕНТР»

19 - 22 апреля 2010 года

ВСЕРОССИЙСКИЙ ВЫСТАВОЧНЫЙ ЦЕНТР



ДИПЛОМ

№ 209

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

**Институт физики твердого тела
Российской академии наук**

*За проект «Кристаллы халькогенидов металлов
для нелинейной оптики»*



14.11.2013 г.

№ 19

г. Москва

Приложение Ж

«Утверждаю»

Зам. директора ИФТТ РАН

по научной работе

д. ф.-м. н. А. А. Лавченко

«16» февраля 2017 г.

Перечень научных результатов лаборатории физико-химических основ
кристаллизации (зав. лаб. Н.Н. Колесников), включенных в списки
«Важнейшие результаты ИФТТ РАН» за 2002-2016 гг.

Год	Название
2002	Методика выращивания из расплава под давлением инертного газа кристаллов $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ для спектроскопии высокого разрешения ионизирующих излучений с энергиями от 20 кэВ до 6 МэВ.
2002	Метод химического осаждения из паровой фазы для получения полупроводниковых нанотрубок CdTe и CdSe.
2007	Оборудование для получения металлоуглеродных гибридных наноструктур высокотемпературным химическим осаждением из паровой фазы
2009	Способ получения наночастиц галлия, предназначенных для формирования наноструктур в кристаллических матрицах GaSe
2012	Методика получения монокристаллов GaTe вертикальной зонной плавкой под давлением инертного газа
2013	Массивы углеродных нанотрубок на металлических подложках
2014	2D-структуры на основе слоистых халькогенидов галлия
2015	Новые материалы для источников излучения видимого диапазона

Ученый секретарь ИФТТ РАН,

д. ф.-м. н.



Г.Е. Абросимова

Приложение 3

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора ИФТТ РАН

по научной работе, д. ф.-м. н.

А. А. Левченко/

2017 г.

СПРАВКА

о прямых экспортных поставках опытной продукции (кристаллов и изделий из них) в лаборатории физико-химических основ кристаллизации ИФТТ РАН
(зав. лабораторией Н. Н. Колесников)

№ контракта	Сроки выполнения	Перечень продукции	Заказчик	Стоимость работ: всего по контракту (-ам), долларов США
82347/942	1994 г.	Кристалл ZnSe	Institut für Kristallzüchtung, Германия	1 040
3052	1995 г.	Кристалл TI-2201	CNRS, Франция	1 300
18-95-2	1995 г.	Изделия из кристаллов $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$	Sandia National Laboratories, США	50 000
82-99-2 84-99-2	1999 г.	Кристаллы CdSe	Deposition Science Inc., США	12 323
105-00-2 6-02-2	2001 - 2002 г.	Изделия из кристаллов CdSe	MEDECO Inc., США	4 100
108-00-2 113-01-2 125-01-2 9-02-2 13-02-2 3-05-2 7-06-2	2001 - 2002 г. 2005 - 2006 г.	Изделия из кристаллов: CdS, CdSe, ZnS, ZnSe	SPI Supplies, США	12 923
114-01-2 121-01-2	2001 г.	Кристаллы Cd_3As_2	ENECO LLC, США	1 270
123-01-2	2001 г.	Кристалл TI-2201	Stanford University, США	1 675
116-01-2 126-01-2 5-02-2 8-02-2	2001 - 2002 г.	Изделия из кристаллов: CdS, CdSe, ZnS, ZnSe	The University of Texas at Austin, США	3 166
8-04-20	2004 г.	Изделие из кристалла ZnSe:Mn	ITE Compound Semiconductor Corp., Тайвань	2 112
1-04-23 3-04-23 12-05-23	2004 - 2005 г.	Изделия из кристаллов CdS	SANTECH Ltd., Япония	8 053

№ кон-тракта	Сроки вы-полнения	Перечень продук-ции	Заказчик	Стоимость работ: всего по контракту (-ам), долларов США
6-05-2	2005 г.	Изделия из кри-сталлов $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$	General Electric Com-pany, США	10 800
16-02-12 10-05-12	2002, 2005 г.	Изделия из кри-сталлов ZnSe	Englander Ltd., Израиль	2 384
20-05-2	2005 г.	Изделия из CdS	First Solar LLC, США	1 155
2-05-11	2005 г.	Изделия из кри-сталлов CdS	China National Elec-tronics Imp.& Exp. Corp., Китай	3 700
9-04-29 8-06-29 6-07-29	2004, 2006-2007 г.	Изделия из кри-сталлов CdSe, ZnTe	EKSPLA uab, Литва	4 661

Зав. ПФО ИФТТ РАН



В. И. Юрченко

Приложение И

Miracrys

e-mail: miracrys.sales@gmail.com

ООО «Миракрис»

ИНН 5256128217 КПП 525601001

Россия, 603065, г. Нижний Новгород,

ул. Газовская, 11 - 72

Расчетный счет № 40702810823000491974 в

ПФ ЗАО «Райффайзенбанк» г.Н.Новгород,

к/с № 30101810300000000847,

БИК 042202847

исх № 02/16 от 16.02.2017 г

АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Настоящий акт составлен в том, что ООО «Миракрис» с 2014 г. регулярно приобретает и использует перечисленные ниже изделия из кристаллов халькогенидов металлов производства лаборатории физико-химических основ кристаллизации (зав. лабораторией Н. Н. Колесников) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела Российской академии наук.

Наименование	Кристаллический материал	Приобретено в 2014-2016 гг.
Изделия из кристаллов бинарных халькогенидов металлов	ZnS	2 шт.
	ZnSe	200 шт.
	ZnTe	21 шт.
	CdS	60 шт.
	CdSe	57 шт.
	GaS	1 шт.
	GaSe	19 шт.
	Bi ₂ Se ₃	25 шт.
	Bi ₂ Te ₃	7 шт.
	PbS	10 шт.
	PbSe	20 шт.
	PbTe	5 шт.
Изделия из легированных кристаллов халькогенидов цинка	ZnSe:Te	4 шт.
	ZnS:Cr	4 шт.
	ZnSe:Cr	2 шт.

Наименование	Кристаллический материал	Приобретено в 2014-2016 гг.
	ZnSe:Fe ZnS:Cd ZnS:In ZnS:Cd:In	8 шт. 2 шт. 6 шт. 10 шт.
Изделия из кристаллов тройных халькогенидов галлия (II)	GaS _{0.3} Se _{0.7} GaS _{0.7} Se _{0.3} GaS _{0.5} Se _{0.5}	1 шт. 1 шт. 1 шт.
Изделия из кристаллов твердых растворов на основе халькогенидов металлов	Bi _{1.5} Sb _{0.5} Te _{1.7} Se _{1.3} Zn _{0.88} Mn _{0.12} Se	1 шт. 1 шт.
Кристаллическая крошка	ZnS ZnSe	2 кг. 52 кг.

Все перечисленные изделия изготовлены из кристаллов, выращенных вертикальной зонной плавкой под давлением инертного газа и имеют высокое качество, что, в частности, подтверждается отсутствием рекламаций с нашей стороны.

По состоянию на 31 декабря 2016 г. нашей компанией приобретено изделий из искусственных кристаллов халькогенидов металлов на общую сумму 17669 тыс. руб.

Директор ООО «Миракрис»

Родионова М.Е.



Приложение К

«УТВЕРЖДАЮ»



Заместитель директора ИФТТ РАН

по научной работе, д. ф.-м. н.

/А. А. Левченко/

«20» февраля 2017 г.

СПРАВКА

о наработке опытной продукции (кристаллов и изделий из них) в лаборатории физико-химических основ кристаллизации ИФТТ РАН (зав. лабораторией Н. Н. Колесников)

№ договора поставки или счета	Сроки выполнения	Перечень продукции	Заказчик	Стоимость работ (всего по договору), руб.
792-08	2008 - 2013 гг.	Изделия из кристаллов: Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , CdS , CdSe , CdWO_4 , GaSe , GaTe , MnTe , $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$, NbSe_2 , NiS , PbS , PbSe , PbTe , SnSe_2 , SnTe , ZnS , ZnSe , ZnTe	ЗАО «Эпитекс», г. Нижний Новгород	2 387 667,00
860-10	2010 г.	Изделия из кристаллов $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$	ООО «Новые технологии», г. Москва	63 000,00
893-10	2010 - 2013 гг.	Изделия из кристаллов: CdS , CdSe , CdWO_4 , GaSe , ZnS , ZnSe , ZnSe:Te , ZnTe	ООО «Русский технологический клуб», г. Москва	1 239 205,00
959-11	2011 г.	Изделия из кристаллов ZnTe	ЗАО «ТИДЕКС», СПб	30 361,40
1032-13Н	2013 - 2014 гг.	Изделия из кристаллов: Bi_2S_3 , CdS , CdSe , CdSe:Cr , $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Se}$, NbSe_2 , PbS , PbSe , PbTe , SnTe , ZnSe , ZnSe:Cr , ZnTe	ЗАО «Эпитекс», г. Нижний Новгород	188 446,00
1035-13Н	2013 г.	Изделия из кристаллов CdTe	ООО «Макрооптика», г. Москва	295 000,00
1118-15Н	2015 г.	Изделия из кристаллов CdTe	ИЯФ СО РАН, Новосибирск	373 842,00
Счет № 138	2015 г.	Изделия из кристаллов $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$	ЗАО «ИНДИКОМ», СПб	67 968,00
Счет № 39	2016 г.	As_2Se_3	ООО «Электрон-Комплект»	50 150,00
Счета №№ 1, 2, 3, 36, 47, 53, 338,	2016 г.	Изделия из кристаллов: ZnSe , ZnSe:Cr , ZnSe:Fe , ZnSe:Te	ИП «Павлов А.В.»	1 718 949,64

№ догово- ра постав- ки или сче- та	Сроки вы- полнения	Перечень продукции	Заказчик	Стоимость работ (всего по договору), руб.
339, 354, 502				
Счет № 385, 433	2016 г.	Изделия из кристаллов ZnTe	ООО «Элан+»	317 420,00
Счет № 392	2016 г.	Изделия из кристаллов CdS	ООО «Электро- стекло»	256 060,00
Счета № 185 и 222	2016 г.	Изделия из кристаллов: ZnSe:Cr, ZnS:Cr	ООО «Лазер Ай», г. Москва	79 252,00
Счёт № 75	2016 г.	Изделие из кристалла ZnSe:Cr	ИП «Ланин А.А.»	60 073,22
Счёт № 432	2016 г.	Изделия из кристаллов ZnTe	ЗАО «ТИДЕКС»	24 544,00
Счета №№ 8 и 9	2017	As ₂ Se ₃ , фотовещества на основе CdSe	ООО «Электрон- Комплект»	115 124,00
Счет № 44	2017 г.	Изделия из кристаллов ZnTe	ООО «Элан+»	64 900,00
1061-14Н	2014 – фев- раль 2017 г.	Изделия из кристаллов: Bi ₂ Se ₃ , Bi ₂ Te ₃ , Bi _{1,5} Sb _{0,5} Te _{1,7} Se _{1,3} , CdS, CdSe, CdWO ₄ , GaS, GaS _{0,7} Se _{0,3} , GaS _{0,5} Se _{0,5} , GaS _{0,3} Se _{0,5} , GaSe, PbSe, PbTe, ZnS, ZnS:Cr, ZnS:Fe, ZnS:In, ZnS:In:Cd, ZnSe, ZnSe:Cr, ZnSe:Fe, ZnSe:Mn, ZnSe:Te, ZnTe	ООО «Миракрис», г. Нижний Новго- род	18 088 965,00

Зав. ПФО ИФТТ РАН



В. И. Юрченко

Приложение Л

«УТВЕРЖДАЮ»


 Заместитель директора ИФТТ РАН

по научной работе, д. ф.-м. н.

/А. А. Левченко/

«20» февраля 2017 г.

СПРАВКА

о выполнении опытно-конструкторских работ (ОКР)

№ договора	№ государственной регистрации	Сроки выполнения	Название ОКР	Заказчик ОКР	Стоимость работ, руб.	Руководитель работ	№ приказа по ИФТТ РАН о назначении руководителя работ
798-09	–	2009 г.	«Наземная отработка (первый этап) космических экспериментов «ВАМ-ПИР» и «Фуллерен»	Филиал ФГУП «Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры» – НИИ стартовых комплексов им. В. П. Барми-на	620 000	Колесников Н. Н.	–
890-10	–	2010 г.	«Разработка и изготовление ампул с исходным материалом для проведения ресурсных испытаний НА МЭП-01»	Филиал ФГУП «Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры» – НИИ стартовых комплексов	300 000	Колесников Н. Н.	–

2

№ договора	№ государственной регистрации	Сроки выполнения	Название ОКР	Заказчик ОКР	Стоимость работ, руб.	Руководитель работ	№ приказа по ИФТГ РАН о назначении руководителя работ
				сов им. В. П. Бармина			
943-11	–	2011 г.	«Разработка и изготовление ампул с исходным материалом для проведения ресурсных испытаний НА МЭП-01»	Филиал ФГУП «Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры» – НИИ стартовых комплексов им. В. П. Бармина	500 000	Колесников Н. Н.	–
962-12	01201357894	2012 – 2014 гг.	«Проведение совместных экспериментов на аппаратуре ПОЛИЗОН-2 в ходе полета на КА «ФОТОН-М» №4»	Филиал ФГУП «Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры» – НИИ стартовых комплексов им. В. П. Бармина	1 000 000	Колесников Н. Н.	№ 06 от 02.02.2012
963-12	01201266721	2012 – 2014 гг.	«Подготовка летных экспериментов по выращиванию кристаллов КЦТ и GaSe, и по определению коэффициентов диффузии Si в жидком Ge»	Филиал ФГУП «Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры» – НИИ стартовых комплексов им. В. П. Бармина	2 500 000	Колесников Н. Н.	№ 03 от 28.04.2012

3

№ договора	№ государственной регистрации	Сроки выполнения	Название ОКР	Заказчик ОКР	Стоимость работ, руб.	Руководитель работ	№ приказа по ИФТТ РАН о назначении руководителя работ
1037-13	01201376178	2013 г.	«Разработка предложений в долгосрочную и этапную программы фундаментальных и научно-прикладных исследований и экспериментов по отработке опытно-промышленных технологий получения полупроводниковых материалов в космосе»	Филиал ФГУП «Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры» – НИИ стартовых комплексов им. В. П. Бармина	500 000	Колесников Н. Н.	№ 64а-1252 от 17.09.2013
1082-14	АААА-А16-116040410152-5	2014 – 2017 гг.	«Наземная отработка космических экспериментов «ВАМПИР» и «Фуллерен» на опытном образце НА «МЭП-01»	Филиал ФГУП «Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры» – НИИ стартовых комплексов им. В. П. Бармина	6 646 000	Колесников Н. Н.	–

Зав. ПФО ИФТТ РАН



В. И. Юрченко