

На правах рукописи



КОЛЕСНИКОВ Николай Николаевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ
ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЛЕТУЧИЕ КОМПОНЕНТЫ

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва – 2017

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

Официальные оппоненты:

Жариков Евгений Васильевич

доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник ФГБУН Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН) (г. Москва)

Маренкин Сергей Федорович

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) (г. Москва)

Емельянов Виктор Михайлович

доктор технических наук, главный научный сотрудник ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (ЮЗГУ) (г. Курск)

Ведущая организация:

Акционерное общество «Научно-производственное предприятие “Квант”» (АО "НПП "Квант") (г. Москва)

Защита состоится 5 октября 2017 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.132.06 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3, ауд. 212.

Отзывы на автореферат и диссертацию отправлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 5, НИТУ «МИСиС» (219)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://misis.ru/science/dissertations/>

Автореферат разослан _____ 2017 года

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор физико-математических наук, профессор

Костишин В. Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Экспериментальное определение 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 экспериментальной работы с этими соединениями.

В то же время, именно к числу подобных веществ относятся многие перспективные полупроводниковые и сверхпроводящие материалы. Поэтому взаимосвязанные задачи определения 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 (ZnSe , CdSe , ZnS , CdS , ZnTe , CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$), 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 оксиды, в частности, ВТСП фазы в системе Tl-Ba-Ca-Cu-O .

В настоящее время группа II-VI соединений считается весьма перспективной в качестве полупроводниковых материалов ближайшего будущего, что обусловлено сочетанием у упомянутых веществ физических свойств, позволяющих создавать уникальные приборы оптики, оптоэлектроники, акустоэлектроники, наноэлектроники, лазерной техники, детектирования ионизирующих излучений.

Вместе с тем, многие характеристики этих материалов, особенно важные для выращивания кристаллов свойства расплавов, исследованы слабо либо практически не изучены. Это связано с большими трудностями 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 методов получения объемных кристаллов II-VI соединений, в который входили, например, гидротермальный, химического осаждения из паровой фазы, а также различные способы выращивания из газовой фазы и получение из расплава вертикальной направленной кристаллизацией по способу Бриджмена. Однако, во многих случаях, структура кристаллов была далека от совершенства,

свойства оказывались невозпроизводимыми, 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 собственного состава в процессах выращивания, обусловленной нехваткой экспериментальных данных.

Возникновение и развитие нанoeлектроники, нанотехники, наномеханики потребовало интенсивного исследования свойств и разработки методик получения полупроводниковых нанокристаллов, в том числе, 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. Применение методов прямого выращивания полупроводниковых нанокристаллов начиналось с кремния и III-V соединений. Но, к моменту начала исследований в этом направлении (2000 г.), отсутствовали сведения о выращивании и свойствах полупроводниковых наноструктур 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, Cd_{1-x}Zn_xTe, ZnSe_{1-x}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, содержащей летучий компонент - оксид таллия. Представлялось целесообразным расширить круг исследований, ранее ограничивавшийся, главным образом, полупроводниками, за счет изучения системы Tl-Ba-(Ca)-Cu-O.

На момент начала исследований в этом направлении (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 соединений, содержащих летучие компоненты, к совершенно новому объекту представляло особый интерес.

В целом, актуальность данной работы определяется проведенными в ней комплексными исследованиями свойств широкого круга соединений и процессов получения кристаллов этих веществ. Полученными данными заполняются пробелы в сведениях о целом ряде характеристик практически важных наборов полупроводниковых и сверхпроводящих материалов, а также определяются условия получения из расплава кристаллов с заданными свойствами.

Основная цель работы – формирование 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.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Новые данные о свойствах II-VI соединений (объемные эффекты кристаллизации, поверхностное натяжение и вязкость расплавов), необходимые для выращивания кристаллов.

- Методики и оригинальное оборудование для экспериментального определения поверхностного натяжения и вязкости химически агрессивных расплавов тугоплавких веществ с высокими давлениями собственных паров над жидкой фазой.
- 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.
- Способ выращивания кристаллов II-VI соединений в форме цилиндров или лент (пластин) вертикальной зонной плавкой под давлением инертного газа, включая аналитическое описание изменения собственного состава расплава и кристаллов в ходе процесса.
- 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).
- 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 т.ч. для целей ИК и ТГц техники, нелинейной оптики, детектирования ионизирующих излучений.
- Способ получения кристаллов теллурида галлия (II) гексагональной модификации и новые данные о свойствах бинарных и тройных халькогенидов галлия, в первую очередь, GaSe и GaTe.
- Конструкция технологических узлов для выращивания кристаллов $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ в условиях микрогравитации.
- Результаты исследования оптических, электрических и структурных свойств кристаллов $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, выращенных в условиях микрогравитации.
- 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.
- 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.
- 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.
- Способ выращивания из расплава монокристаллов ВТСП фаз Tl-(1212), Tl-(2212) и Tl-(2201) в системе Tl-Ba (Ca)-Cu-O.
- Методика управления T_c монокристаллов Tl-(2201) в процессе выращивания.

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 в кристаллах, предложены способы получения кристаллов с низким содержанием таких включений;
- разработаны технологические методики выращивания из расплава кристаллов II-VI соединений в форме лент, в том числе, и 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 выращивания нанокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $ZnSe_{1-x}Te_x$, CdTe и CdSe из газовой фазы;
- 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 $Tl_{1,85}Ba_{2-y}Ca_yCu_{1,15}O_6$ ($y \approx 0,02$), 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 .

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.

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 области 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 Ti-Ba-Ca-Cu-O 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.

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, 1983 г.; III Всесоюзное совещание «Состояние и перспективы развития методов получения монокристаллов», Харьков, 1985 г.; III Всесоюзное совещание «Физика и технология широкозонных полупроводников», Махачкала, 1986 г.; 7 Всесоюзную конференцию по росту кристаллов, Москва, 1988 г.; III Всесоюзную конференцию по высокотемпературной сверхпроводимости, Киев, 1989 г.; 7th World ceramic congress, Trieste, 1990; International conference “Materials and mechanisms of superconductivity of high-temperature superconductors, Kanazawa, 1991; 8 Всесоюзную конференцию по росту кристаллов, Харьков, 1992 г.; IEEE Nuclear science symposium, November, 1996; SPIE conference “Hard X-Ray and Gamma Ray Detector Physics, Optics and Applications”, 1997 SPIE conference “Hard X-ray and Gamma Ray Detector Physics and Applications”, 1998; SPIE conference “X-ray and gamma-ray detectors and applications”, 2002; VI Российскую конференцию по физике полупроводников, Санкт-Петербург, 2003 г.; I Всероссийскую конференцию по наноматериалам, Москва, 2004 г.; SPIE conference “Hard x-ray and gamma-ray detector physics VII”, San Diego, 2005; 8 международный симпозиум «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах», Сочи, 2005 г.; IV российско-японский семинар «Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и нанoeлектроники», Астрахань, 2006 г.; IV международной конференцию «Фазовые превращения и прочность кристаллов», Черноголовка, 2006 г.; 9-й международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», Лоо, 2006 г.; Международный форум «Инновационные технологии и системы», Минск, 2006 г.; Deformation and fracture of materials – DFM2006, Moscow, 2006 г.; SPIE conference “Hard x-ray and gamma-ray detector physics X”, 2007 г.; XVII Петербургские чтения по проблемам прочности, 2007 г.; 10-й международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», Лоо, 2007 г.; Second International Conference “Deformation and fracture of materials and nanomaterials – DFMN2007”, XLVII между-

народную конференцию «Актуальные проблемы прочности», Н. Новгород, 2008 г.; V международную конференцию «Фазовые превращения и прочность кристаллов», 2008 г.; VII международную научную конференцию «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Волгоград, 2009 г.; 15th International conference on the strength of materials, 2009 г.; III International Conference “Deformation and Fracture of Materials and Nanomaterials”, 2009 г.; VI международную конференцию «Фазовые превращения и прочность кристаллов», 2010 г.; VIII международную конференцию «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Алматы, 2011 г.; 51-ю международную конференцию «Актуальные проблемы прочности», Харьков, 2011 г.; XX Петербургские чтения по проблемам прочности, 2012 г.; VII международную конференцию «Фазовые превращения и прочность кристаллов», Черногловка, 2012 г.; XXXVI совещание по физике низких температур, СПб, 2012 г., 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Warsaw, 2013 г.; V-ю международную конференцию "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов", Москва, 2013 г.; XI международную конференцию «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Курск, 2014 г.; 32nd International conference on the physics of semiconductors, Austin, 2014; Collaborative Conference on Crystal Growth (3 CG), Phuket, Thailand, 2014 г.; XII International science conference «Advanced technologies, equipment and analytical systems for materials and nano-materials», 2015 г.; Fifth European conference on crystal growth, Bologna, 2015 г.; 65th International Astronautical Congress, Toronto, 2014 г.; 5th International Conference “Deformation and fracture of materials and nanomaterials” (DFMN-2015), Москва, 2015 г.; Пятый международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы, Нальчик, 2015 г.; LVII Международную конференцию «Актуальные проблемы прочности», Севастополь, 2016 г.; XV International conference on intergranular and interphase boundaries in materials, Moscow, 2016; XIII международную конференцию «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Курск, 2016.

Результаты, представленные в данной работе, были отмечены дипломом Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам (2005 г.); бронзовой медалью V Московского международного салона инноваций и инвестиций (2005 г.); серебряной медалью VIII международного салона промышленной собственности (2005 г.); дипломом с медалью 3-й международной специализированной выставки «Лаборатория-2005» (2005 г.); дипломом международной выставки “Ideen – Erfindungen – Neuheiten” (2005 г.); медалью VII международного форума «Высокие технологии XXI века» (2006 г.); дипломом Федеральной

службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам (2007 г.); дипломом Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам в номинации "100 лучших изобретений России" (2009 г.); золотой медалью XII Международного салона промышленной собственности (2009 г.); золотой медалью IX Московского международного салона инноваций и инвестиций (2009 г.); почетным знаком серебряная статуэтка «Святой Георгий» 11-го международного форума «Высокие технологии XXI века» (2010 г.); серебряной медалью XIV Московского международного салона изобретений и инновационных технологий (2011 г.); дипломом ВВЦ (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 – 2017 гг.).

По тематике диссертации успешно выполнен ряд опытно-конструкторских работ по заказу филиала ФГУП «Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры» – НИИ стартовых комплексов им. В. П. Бармина: «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 экспе-

риментов 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 – 2017 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 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).

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

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты работы, выполненной с 1982 по 2017 год соискателем 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).

Публикации: по материалам диссертации опубликовано 57 научных работ, в том числе 1 монография и 56 статей в национальных и международных рецензируемых научных журналах, получено 2 авторских свидетельства СССР, 15 патентов РФ на изобретения и 1 патент РФ на полезную модель. Результаты также отражены в 55 тезисах докладов, представленных на 50 национальных и международных научных конференциях, и содержатся в отчетах о выполнении упомянутых выше проектов и договоров на выполнение НИР и ОКР.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложений. Диссертация содержит 388 страниц текста, 171 рисунок и 21 таблицу. Список литературы включает 471 наименование. Обзор научной литературы представлен по главам.

Благодарности. Автор выражает признательность Федеральному государственному бюджетному учреждению науки Институт физики твердого тела РАН и его руководству за предоставленную возможность проведения многолетних сложных экспериментальных исследований. Автор благодарит члена-корреспондента РАН В. В. Кведера и д.-ф.-м. н. А. А. Левченко за практические советы по написанию работы, ведущего инженера Н. С. Берзигиярову и всех сотрудников лаборатории физико-химических основ кристаллизации ИФТТ РАН за содействие в выполнении исследований, директора Savannah River National Laboratory R. B. James за поддержку разработки технологии получения кристаллов теллурида цинка-кадмия, директора Max Planck Institute for Solid State Research B. Keimer за предоставленную возможность участия в уникальном международном эксперименте, начальника отделения НИИСК им. Бармина А. В. Егорова и главного научного сотрудника этого института А. С. Сенченкова за неоценимое содействие в выполнении опытно-конструкторских работ. Автор выражает признательность всем

сотрудникам российских и зарубежных научно-исследовательских организаций и университетов, принимавшим участие в исследовании характеристик кристаллов, выращенных в ходе выполнения работы.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы, определены цели исследования, сформулированы основные выносимые на защиту положения, отражена научная новизна и практическая значимость работы, показаны ее достоверность и личный вклад соискателя в выполнение исследований.

Глава 1. Экспериментальное исследование свойств расплавов некоторых халькогенидов металлов

В первой главе рассмотрены известные на момент начала исследований данные о свойствах расплавов халькогенидов металлов. Проанализировано значение сведений об этих характеристиках веществ для разработки технологий выращивания кристаллов из жидкой фазы.

Изложена методика измерения объемных эффектов кристаллизации ($\Delta V_{\text{крист.}}$) бинарных халькогенидов цинка и кадмия способом закалки столба расплава. Приведены экспериментально определенные значения $\Delta V_{\text{крист.}}$ для ZnS (-12,6 %), ZnSe (-13,0 %), ZnTe (-8,2 %), CdS (-2,3 %), CdSe (-4,2 %), CdTe (-0,6 %) и вычисленные с применением этих данных величины плотностей расплавов указанных соединений, составляющие 3,51; 4,34; 4,93; 4,59; 5,41 и 5,64 г/см³, соответственно.

Представлены оригинальные конструкции сталагмометра и капиллярного вискозиметра для измерения поверхностного натяжения (σ) и динамической вязкости химически агрессивных расплавов тугоплавких веществ с высокими давлениями собственных паров над жидкой фазой.

Для расплавов бинарных халькогенидов цинка и кадмия впервые определены зависимости σ от давления аргона (Рисунок 1), подчиняющиеся уравнению Шишковского. Также показано, что, при постоянном давлении инертного газа, зависимость величины σ от содержания избыточного компонента в расплаве подчиняется уравнению Жуховицкого.

Полученные экспериментальные данные позволили, с использованием вакансионной теории жидкостей, расчетным путем оценивать растворимость инертных газов в жидких II-VI соединениях.

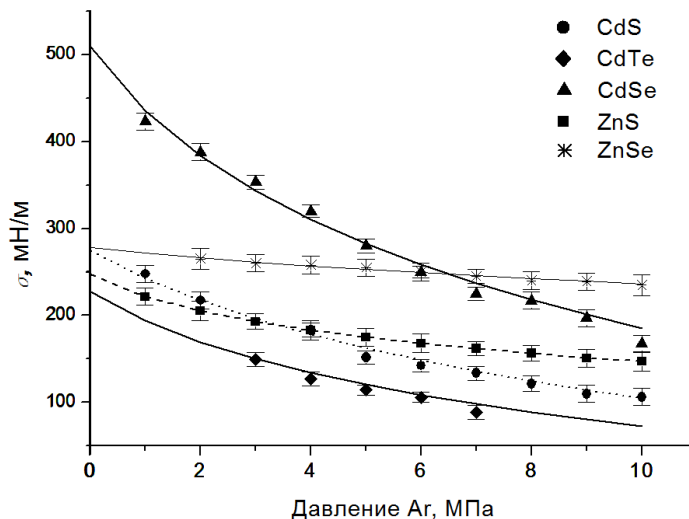


Рисунок 1. Зависимости поверхностного натяжения расплавов II-VI соединений от давления аргона

Динамическую вязкость расплавов II-VI соединений определяли из данных о времени истечения заданного объема расплава, используя уравнение Гагена-Пуазейля с учетом поправок на изменение кинетической энергии жидкости при входе в капилляр и на влияние начального участка капилляра:

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

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 - определяемые опытным путем постоянные коэффициенты к поправкам.

Измерения выполнены для расплава ZnSe; также уточнены значения для жидких ZnTe и CdTe.

Экспериментальные данные о свойствах расплавов 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

II-VI соединения – 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. При испарении $A^{II}B^{VI}$ диссоциируют на компоненты, дав-

ления паров которых при температурах плавления веществ в большинстве случаев составляют десятки МПа.

В этой главе 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. Исследованию предшествует анализ литературных данных о собственном составе кристаллов, получаемых из расплава, на основании которого проведен выбор исходных данных для решения задачи.

Аналитическое рассмотрение случаев вертикальной направленной кристаллизации и изотермической выдержки расплавов II-VI соединений проведено в рамках следующих предположений: в жидкости 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).

Баланс массы при кристаллизации расплава с избытком компонента i при постоянных температуре и давлении инертного газа описывается уравнением:

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

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 столба 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 $E = \delta D_{A^{II}} P_{0,A^{II}}^0 V_m / RT\Delta$ и $A = \delta D_{B^{VI}} P_{0,B^{VI}} V_m / RT\Delta$, а при избытке B^{VI} – $E = \delta D_{B^{VI}} P_{0,B^{VI}}^0 V_m / RT\Delta$ и $A = \delta D_{A^{II}} P_{0,A^{II}} V_m / RT\Delta$, 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.

$E - A \approx (D_{A^{II}} P_{0,A^{II}}^0 / RT\Delta) V_m \delta$ в случае избытка A^{II} и $E - A \approx (D_{B^{VI}} P_{0,B^{VI}}^0 / RT\Delta) V_m \delta$ в случае избытка B^{VI} .

Решение (1) в предположении, что коэффициент распределения одного из компонентов равен 1, а скорость испарения другого постоянна, позволяет учитывать изменение объема жид-

кой фазы за счет испарения и для выдержки расплава в изотермических условиях дает выражение

$$(C_i - C_{i,qst})(C_i - C_{i,qst}) = \exp\left(-\frac{tf}{S} \frac{\delta D_i P_{0,i}^0 V_m}{RT\Delta}\right) \quad (2)$$

где $C_{i,qst}$ – 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 $t = (S/(Af)) \ln(F/S)$, то есть в конечный момент испарения.

Уравнение, описывающее изменение состава расплава при вертикальной направленной кристаллизации II-VI соединения, при длине кристалла L и высоте столба расплава g , имеет вид

$$\frac{C_i - C_{i,qst}}{C_{i,0} - C_{i,qst}} = (1 - g)^{(E-A)/v} \exp\left[-\frac{(E-A)Lfg}{vS}\right] \quad (3)$$

Расчетные составы расплавов $A^{II}B^{VI}$ совпадают с экспериментальными данными по содержанию компонентов кристаллов в пределах погрешности анализа. В качестве примера на Рисунке 2 приведены данные для 5 кристаллов ZnSe, выращенных модифицированным методом Бриджмена.

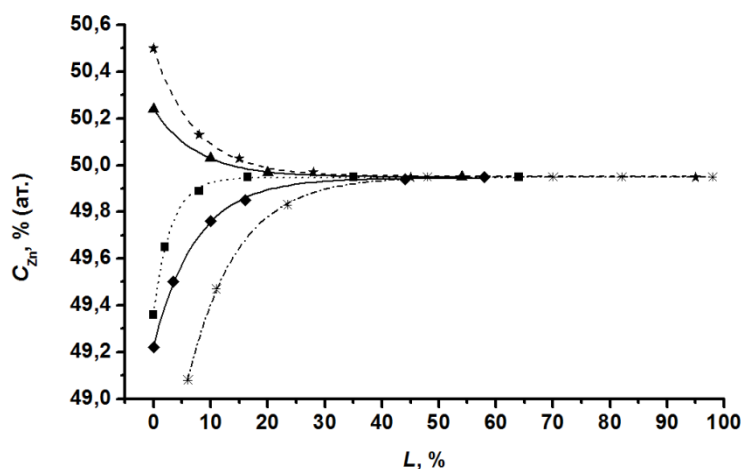


Рисунок 2. Изменение состава, выраженное в содержании цинка, по длине кристаллов ZnSe, выращенных вертикальной направленной кристаллизацией расплава по Бриджмену под давлением аргона 2.0 МПа. Точками показаны экспериментальные данные. Соответствующие кривые – расчет.

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 погрешности анализа содержания цинка в кристаллах.

Предложенное аналитическое описание 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 составов, в которых свойства бинарных соединений объединяемой пары относительно близки. К ним можно отнести, например, (Cd,Zn)-Te и (Cd,Zn)-Se.

При вертикальной зонной плавке изменение содержания сверхстехиометрического компонента (A^{II} и/или B^{VI}) в расплаве $A^{II}B^{VI}$ происходит за счет диффузии паров компонентов через стенки тигля в инертный газ, кристаллизации расплава и подпитки зоны переплавляемым материалом исходного слитка. В упрощениях, по сути близких к допущениям Пфанна для зонной плавки, изменение концентрации сверхстехиометрического компонента в расплаве при совместном действии трех указанных механизмов составит:

$$\frac{dC_i}{dx} = -\left(\frac{\Delta\Pi_i S_l V_m}{V_l v_p}\right) - \left(\frac{k_i}{l}\right) \times C_i + \frac{C_{0,i}}{l} \quad (4)$$

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

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:

$$\Delta\Pi_i = \delta(pN_{B_2^{VI}} + qN_{A^{II}}) = \delta D_i(aP_i - bK_0^b D P_i^m) / RT\Delta \quad (5)$$

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, 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} .

Поскольку раствор компонента i в расплаве полагается совершенным, то:

$$P_i = (1 - C_i)P_{0,i} + C_i P_{0,i}^0 \approx P_{0,i} + C_i P_{0,i}^0 \quad (6)$$

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).

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 паров через стенки тигля. Концентрация меняется от исходной $C_{0,i}$ до промежуточной $C_{y,i}$, которая, в свою очередь, является начальной для следующей стадии процесса:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = -\frac{\Delta\Pi_i S_l V_m}{V_l} \quad (7)$$

Изменение концентрации сверхстехиометрического компонента можно определить через изменение парциального давления компонента над расплавом. Из уравнения (7), с учетом (5) и (6):

$$\frac{dP_i}{d\tau} = -\frac{\delta D_i S_l V_m P_{0,i}^0 (aP_i - bK_0^b DP_i^m)}{RTV_l \Delta} \quad (8)$$

И тогда решение (8):

$$P_{i(c_{y,i})} = \left[P_{i(c_{0,i})}^n \times \exp\left(-\frac{3P_{0,i}^0 S_l V_m D_i \delta \tau}{V_l RT \Delta}\right) + cK_0^b D \left(1 - \exp\left(-\frac{3P_{0,i}^0 S_l V_m D_i \delta \tau}{V_l RT \Delta}\right)\right) \right]^h \quad (9)$$

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 (4) и (5):

$$\frac{dP_i}{dx} = -A_i (aP_i - bK_0^b DP_i^m) - \frac{k_i P_i}{l} + \frac{k_i P_{0,i}}{l} + \frac{P_{i(c_{0,i})} - P_{0,i}}{l} \quad (10)$$

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 (10) принимает вид:

$$-(aA_i + k_i/l)P_{i(c_{st,i})} + A_i bDK_0^b P_{i(c_{st,i})}^m + \left[(k_i - 1)P_{0,i} + P_{i(c_{0,i})} \right] / l = 0 \quad (11)$$

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

$$P_{A''} / P_{B_2^{VI}} = 2D_{B_2^{VI}} / D_{A''} \quad (12)$$

Расчеты стационарной концентрации сверхстехиометрического компонента показывают, что она управляется, главным образом, двумя независимыми параметрами – исходной концентрацией сверхстехиометрического компонента в материале и объединенным технологическим параметром $lS_l/V_l v_p$. На Рисунке 3 приведена расчетная зависимость стационарной концентра-

ции A^{II} в $A^{II}B^{VI}$ от $lS_l/V_l v_p$ при различных исходных концентрациях A^{II} (на примере ZnSe). На Рисунке 4 показана зависимость $C_{st,A^{II}}$ от $C_{0,A^{II}}$ при фиксированном отношении $lS_l/V_l v_p$. (На примере ZnSe; кривая – расчет, точки – экспериментальные данные). Приведенные результаты 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. Вычисления показывают, что достижение стехиометрического стационарного состава $A^{II}B^{VI}$ возможно лишь при избытке в исходном материале компонента с большим коэффициентом диффузии паров в инертном газе. При этом состав расплава и соответствующий ему состав кристалла приближаются к заданному стационарному лишь асимптотически.

Предложенное аналитическое описание изменения состава расплава при зонной плавке может быть применено и для некоторых тройных халькогенидов металлов II группы. На Рисунке 5 представлены примеры расчетных зависимостей стационарных концентраций теллура в $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$ от объединенного технологического параметра при двух заданных значениях исходного содержания Te в загрузке. Рисунок 16 иллюстрирует сравнение расчетной зависимости значений $lS_l/V_l v_p$, необходимых для получения стехиометрического состава $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$, от исходной концентрации Te, с экспериментальными результатами, полученными при выращивании четырех кристаллов.

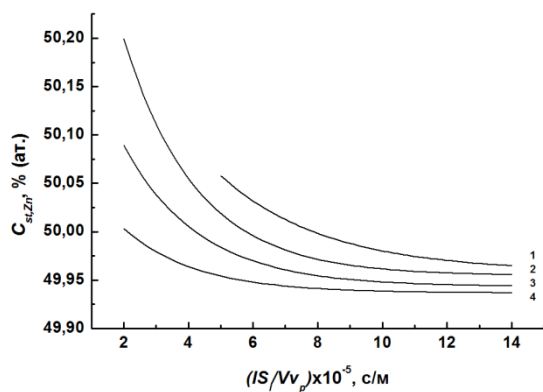


Рисунок 3. Расчетные зависимости стационарной концентрации цинка в ZnSe от $lS_l/V_l v_p$ при исходных концентрациях Zn 52; 51,5; 51,0 и 50,5 % (ат.) для кривых 1, 2, 3 и 4, соответственно

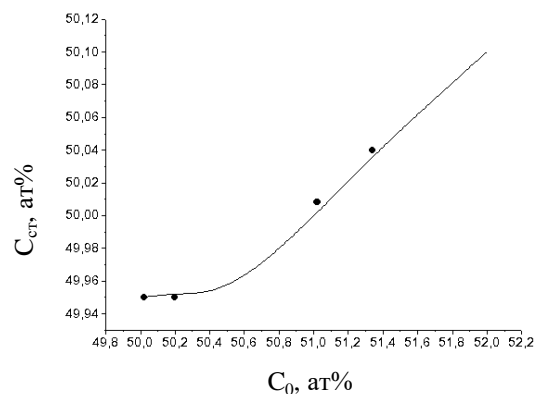


Рисунок 4. Зависимость стационарной концентрации цинка в ZnSe от его исходной концентрации при $lS_l/V_l v_p = 3,6 \times 10^5$ с/м. Кривая - расчет, точки - данные анализа состава

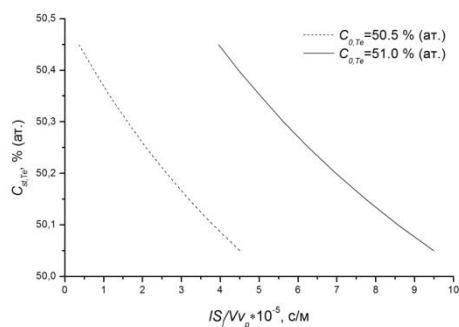


Рисунок 5. Расчетные зависимости стационарной концентрации теллура в $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$ от IS/V_p при исходных концентрациях Te 50,5 и 51,0 % (ат.)

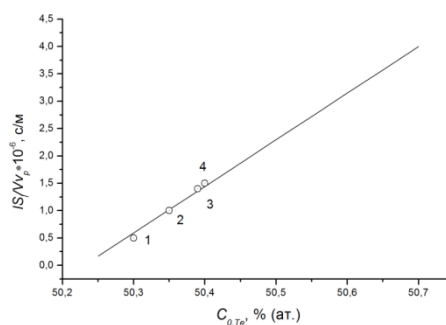


Рисунок 6. Зависимость значений объединенного технологического параметра, необходимых для получения стехиометрического состава $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$, от исходной концентрации Te. Кривая – расчет; точками показаны результаты анализа состава для четырех кристаллов

Уравнения, описывающие изменение содержания компонентов в расплаве при вертикальной зонной плавке нестехиометрично испаряющегося соединения $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, могут служить для расчетов отклонений состава кристаллов от стехиометрического или для выбора технологических параметров процесса при выращивании кристаллов заданного собственного состава.

Основное преимущество зонной плавки состоит в том, что она позволяет получать набор стационарных составов, отличных от квазистационарного, который тоже существует в этом процессе в силу условия (12).

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

В обзорной части главы 3 анализируются возможные причины образования пор (пузырей) и включений собственных компонентов в кристаллах широкозонных халькогенидов металлов, выращенных из расплава под давлением инертного газа. Показано, 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 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 ретроградной растворимости, и включения с размерами до 30-50 мкм и более, захватываемые из расплава в виде жидких пузырей. Что касается пор в слитках сульфидов и селенидов цинка и кадмия, представляющих собой пустоты в форме отрицательных кристаллов с размерами в де-

сятки микрон, то единого мнения об их природе сформировано не было и авторы ряда работ полагали, что они образуются вследствие захвата фронтом пузырьков инертного газа, растворенного в жидком II-VI соединении. Также высказывались предположения о возможном вкладе избыточных компонентов в образование пор, но экспериментальные доказательства отсутствовали.

Определение содержания благородных газов в кристаллах халькогенидов металлов достаточно сложно. Однако с этими соединениями, в том числе, и находящимися в жидком состоянии, не взаимодействуют и некоторые другие газы, например, азот и монооксид углерода (II). Последний количественно определяется в кристаллах по интенсивной полосе поглощения в инфракрасной области с максимумом при длине волны $4,67 \cdot 10^{-6}$ м. При этом молекулярный радиус CO составляет $1,66 \cdot 10^{-8}$ см и близок к атомному радиусу аргона $1,55 \cdot 10^{-8}$ см, под давлением которого обычно выращивают кристаллы II-VI соединений. Оценка растворимости CO в расплаве, например, ZnSe, показывает, что она незначительно отличается от растворимости Ar. В экспериментах по выращиванию селенида цинка под давлениями CO 2,0 и 4,0 МПа, исходя из объемного содержания пор, можно было ожидать наличия монооксида углерода (II) в кристаллах на уровне 0,5 и 2,1 моль/м³, соответственно (в предположении, что поры целиком заполнены CO). Однако монооксид углерода не регистрируется спектрофотометрически при пределе чувствительности в 0,04 моль/м³. Это позволило предположить, что CO, 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.

В качестве основного объекта для этих исследований также был выбран ZnSe, как наиболее изученный материал. Установлено, что содержание пор в кристаллах линейно растет при отклонении собственного состава от стехиометрии (Рисунок 7), а минимальная их концентрация наблюдается при эквиатомном соотношении компонентов.

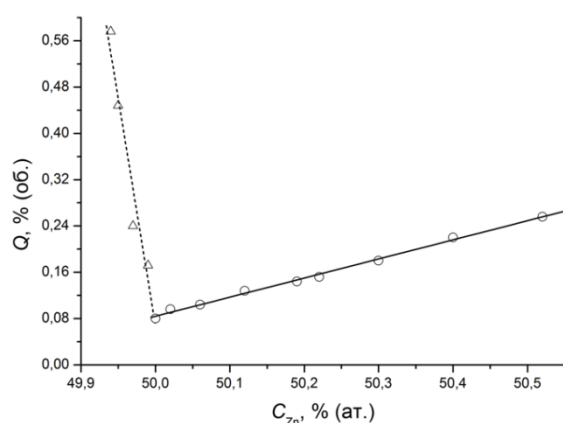


Рисунок 7. Зависимость содержания пор в кристаллах ZnSe, выращенных под давлением аргона 2,0 МПа, от концентрации цинка

Можно полагать, что поры, в основном, формируются за счет захвата растущим кристаллом пузырьков, заполненных парами компонентов, а наличие остаточных пустот в стехиометричных слитках связано с частичной диссоциацией расплавов. Это подтверждается и отсутствием зависимости размеров пор от состава рабочей атмосферы в камере ростовой установки – средний радиус таких включений в слитках сульфидов и селенидов цинка и кадмия определяется только скоростью движения тигля, что иллюстрируется графиком на Рисунке 8 (на примере ZnSe).

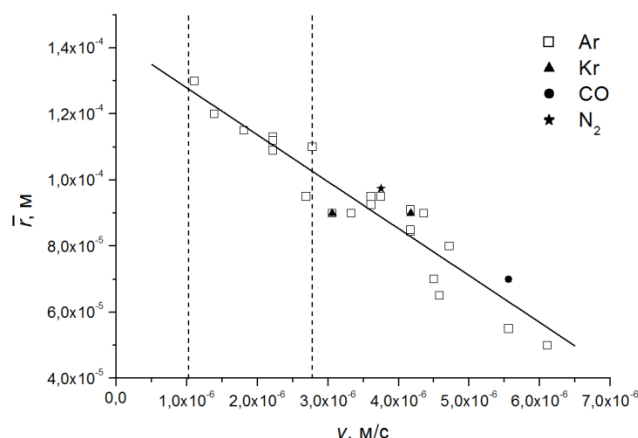


Рисунок 8. Зависимость среднего радиуса пор в 27 кристаллах ZnSe, выращенных под давлениями Ar, Kr, CO и N₂ в 2,0 МПа, от скорости движения тигля. Пунктирными линиями ограничен технологический интервал скоростей.

Пузырьки, заполненные парами собственных компонентов расплавов, при захвате их фронтом, образуют в кристаллах полосы периодических выделений (Рисунок 13b), что соответствует известным теоретическим представлениям о росте, захвате и распределении газовых включений в кристаллах. Полученные экспериментальные данные о размерах отдельных пор и расстояниях между полосами позволяют рассматривать зависимости скоростей их роста от радиусов включений (на Рисунке 9 – на примере ZnSe).

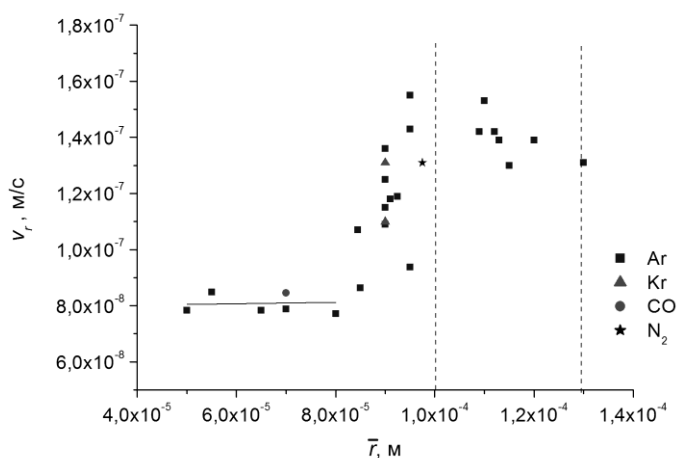


Рисунок 9. Зависимость скорости роста пузырьков от среднего радиуса пор в ZnSe. Пунктирными линиями ограничена область значений \bar{r} , соответствующая технологическому интервалу скоростей движения тигля (см. также Рисунок 8). Кристаллы выращены под давлениями Ar, Kr, CO и N₂ в 2,0 МПа.

Эти зависимости должны демонстрировать экспоненциальный спад в диффузионном режиме увеличения объема включения. При интенсивном же перемешивании расплава, допущение о котором было сделано в главе 2, скорость роста газонаполненной полости от ее радиуса

не зависит. В экспериментах (Рисунок 9), 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. Причины такого скачка хорошо иллюстрирует связь критерия Рейнольдса со средним радиусом пор (Рисунок 10).

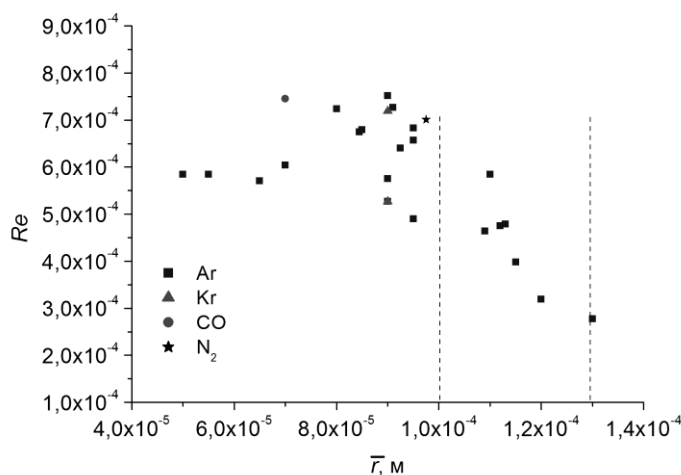


Рисунок 10. Зависимости критерия Рейнольдса от среднего радиуса пор в кристаллах ZnSe, выращенных под давлением 2,0 МПа в атмосфере Ar, Kr, CO и N₂. Пунктирными линиями ограничена область значений \bar{r} , соответствующая технологическому интервалу скоростей движения тигля.

В ходе зависимости $Re = f(\bar{r})$ можно выделить область, в которой сила инерции уравновешена силой трения и Re остается практически постоянным. На участке радиусов, соответствующем интервалу технологических скоростей движения тигля, вязкость расплава начинает превалировать и величина критерия Рейнольдса снижается по мере увеличения \bar{r} . При этом особенности зависимости $v_r = f(\bar{r})$ не связаны с нарушениями движения расплава, так как критерий гомохронности, используемый для учета неустановившегося характера течения жидкостей, линейно снижается с ростом среднего радиуса пор, что и следует ожидать в устойчиво ламинарном потоке.

Как уже отмечалось, поры представляют собой пустоты, что подтверждается как отсутствием следов компонентов на их стенках в ZnS, ZnSe и CdS, а также тем, что они не поглощают излучение ИК диапазона. Это может быть объяснено растворением паров компонента, образовавших пузырьки в расплаве, в кристалле при высоких температурах. Тем не менее, поры являются нежелательными дефектами, так как они заметно рассеивают излучение видимого и ИК диапазонов. Учитывая, что большинство практических применений кристаллов II-VI соединений требуют высоких значений пропускания в широких диапазонах длин волн, а часто и во всей области прозрачности, необходимо минимизировать содержание пор в слитках.

Рассмотрение баланса сил, действующих на пузырьки в расплаве перед фронтом кристаллизации, показывает, что паровые включения оказываются прижатыми к плоскому фронту, а при появлении определенной кривизны у поверхности раздела должны двигаться вдоль неё. Это позволяет получать малопористые цилиндрические кристаллы при выпуклом фронте кри-

сталлизации за счет оттеснения пузырьков на периферию столба расплава. Однако при выращивании прямоугольных кристаллических пластин или лент (Рисунки 11 и 12) технически невозможно поддержание выпуклой формы фронта и в широком, и в узком сечении одновременно. Поэтому оттесняемые движущейся границей раздела включения захватываются в центре кристалла.



Рисунок 11. Лента ZnSe

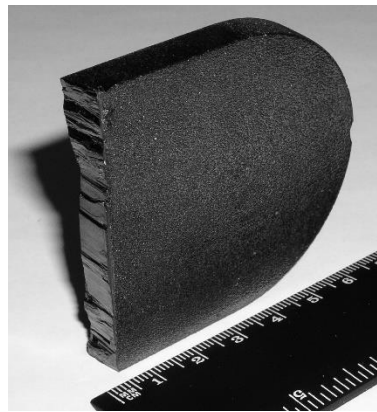
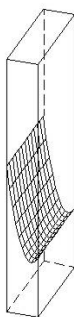


Рисунок 12. Монокристаллическая пластина CdSe

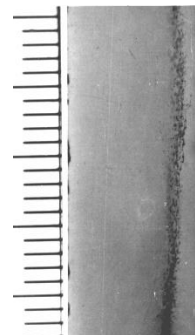
Для получения малопористых пластин (лент) в работе предложено следующее решение. В процессе выращивания форма фронта поддерживается так, чтобы по ширине ленты она была плоской или выпуклой, а по толщине – вогнутой, со смещением максимального прогиба к одной из стенок тигля. Схематично это показано на Рисунке 13а.



а



б



с

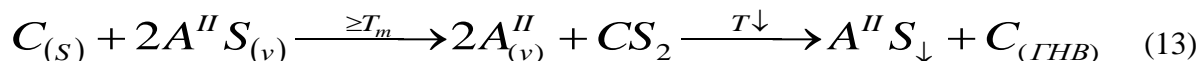
Рисунок 13. а – схематичное изображение формы фронта кристаллизации; б - полосы пор в широком сечении ленты ZnSe; с – вертикальный слой сконцентрированных пор в узком сечении кристалла. Цена деления линеек на (б) и (с) – 1 мм.

Тогда по ширине ленты по-прежнему наблюдаются полосы выделений пузырьков (Рисунок 13б), но вертикальная полоса сконцентрированных включений оказывается смещенной к краю ленты, что хорошо видно на фотографии образца, показанной на Рисунке 13с. Для получения малопористого материала сконцентрированные поры могут быть удалены шлифовкой поверхности кристалла.

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

К моменту начала исследований влияние конструкционных материалов на свойства кристаллов понималось, преимущественно, как загрязнение расплавов и кристаллов посторонними примесями из деталей ростовых установок (углеграфитовых тиглей, нагревателей, тепловых экранов) и было в значительной степени изучено. Можно выделить три основных вопроса, которые 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 выращенных из расплава слитках $A^{II}B^{VI}$ концентрация Fe может превышать суммарное содержание его в сырье и графите тигля почти на два порядка). В-третьих, недостаточные данные о взаимодействии газовых примесей в рабочей атмосфере ростового оборудования с халькогенидами металлов.

С экспериментальной точки зрения удобнее изучать взаимодействие графита с сульфидами металлов, так как оно более выражено, чем у селенидов, реакционная способность которых (при температурах вблизи точек плавления) в свою очередь, сильнее, чем у теллуридов. В ходе исследования показано, что, при протекании в камерах ростовых установок реакций типа



конечным продуктом оказываются графитовые нановолокна (ГНВ), осаждающиеся в холодных зонах устройств (Рисунки 14 и 15).

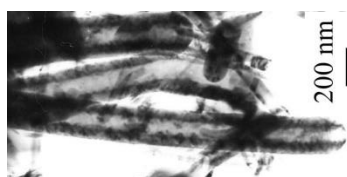


Рисунок 14. ГНВ, полученные при взаимодействии паров ZnS с графитом ГМЗ-осч-7-3.



Рисунок 15. ГНВ, полученные при взаимодействии паров CdS с графитом МГ-осч-7-3.

Диаметр волокон, полученных реакцией испаряющегося ZnS с углеграфитовыми изделиями при температуре 2050 К может достигать 150-300 нм, а во взаимодействии CdS с аналогичными материалами при 1690 К – 50 (чаще 10-20) нм. Отдельные ГНВ в осадке быстро покрываются конденсирующимися парами II-VI соединения и в зоне осаждения образуются сростки игольчатых кристаллов, армированных графитовыми волокнами (рисунок 16), которые выявляются на изломе игл (Рисунок 17) или при их растворении (Рисунок 18). Интересно отметить, что в ZnS армирующие волокна препятствуют твердофазному структурному переходу

$P6_3mc \rightarrow F\bar{4}3m$ при 1295 К и иглы устойчиво сохраняют гексагональную структуру вюрцита в обычных условиях даже при диаметрах кристаллов > 1 мкм.

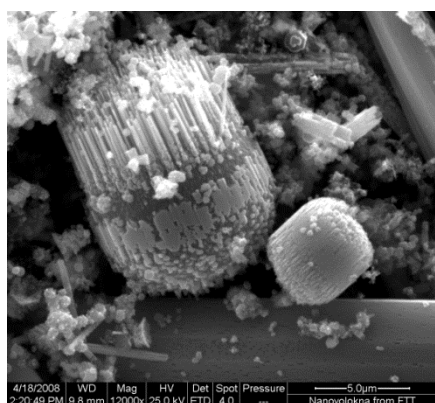


Рисунок 16. Сrostки игольчатых кристаллов ZnS в холодной зоне ростовой установки

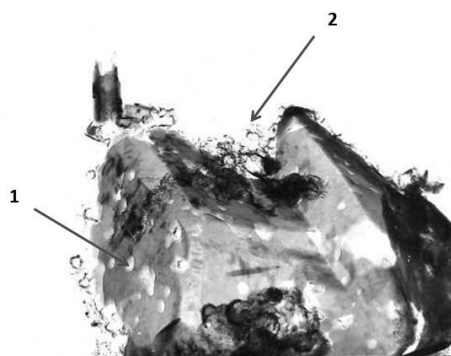


Рисунок 17. Выходы ГНВ на изломе игольчатого кристалла ZnS (2), один из каналов с армирующим волокном отмечен стрелкой 1

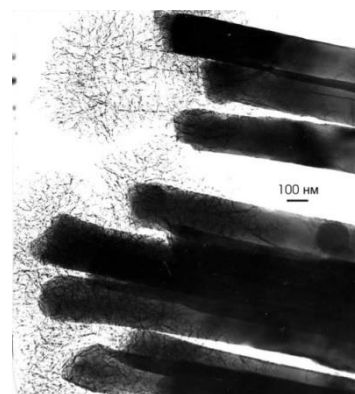


Рисунок 18. Армирующие ГНВ, выявленные частичным растворением игольчатых кристаллов ZnS

Предотвратить постепенное разрушение углеграфитовых деталей ростовых установок, происходящее вследствие взаимодействия графита с парами II-VI соединений, оказывается невозможным. В то же время, реакции, описываемые уравнением (13), можно использовать в процессах получения ГНВ. Волокна, осажденные таким образом, в сравнении полученными традиционными способами, легко разрушаются по образующим их слоям, оставляя фрагменты длиной 100-300 нм (Рисунок 19) из-за наличия примеси $A^{II}B^{VI}$ между некоторыми слоями. Фрагментация волокон иногда оказывается преимуществом, – например, при изготовлении автоэлектронных источников эмиссии, работающих при низких температурах и применяемых для изучения свойств инжестрированных зарядов в криогенных жидкостях и кристаллах, в частности, в твердом гелии. Обычные холодные катоды для этих целей получали выращиванием слоя углеродных нанотрубок (УНТ) на медных или стальных подложках (Рисунок 20а). Применение фрагментирующихся ГНВ позволяет существенно упростить процесс и наносить их на пористые стальные подложки механически, через слой тонкодисперсной сажи (Рисунок 20b): короткие обломки волокон часто занимают вертикальное или близкое к нему положение на поверхности подложки. Изготовить же источники из прочных УНТ или ГНВ таким способом сложно, так как механически нанесенные нанотрубки или волокна располагаются преимущественно параллельно металлической подложке. Характеристики диодов с ГНВ сопоставимы с параметрами холодных катодов, изготовленных электродуговым способом. Так, 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 осаждением УНТ, и при -260 В для катодов, полученных механическим нанесением ГНВ.

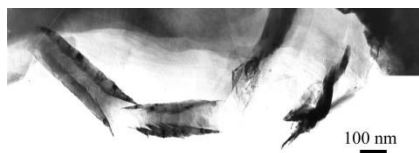
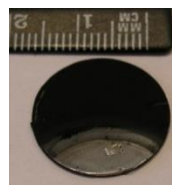
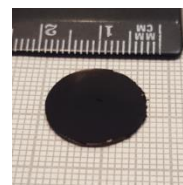


Рисунок 19. Изломы ГНВ, полученных реакцией графита МГ-осч-7-3 с парами ZnS



а



б

Рисунок 20. Холодные катоды, изготовленные (а) электродуговым методом на стальной подложке; (б) – механическим нанесением ГНВ на пористую стальную подложку

Повышенное содержание железа в кристаллах II-VI соединений, выращенных в графитовых тиглях с использованием установок, имеющих и другие внутренние детали (тепловые узлы, экраны) из углеродистых материалов, является одной из основных проблем расплавной технологии. Электронный переход $^5E \rightarrow ^5T_2$ в ионе Fe^{2+} приводит к появлению широкой и интенсивной полосы внутрицентрового поглощения с максимумом при длине волны ≈ 3 мкм, обусловленной взаимодействием электронной и фононной подсистем кристаллов (Рисунок 21).

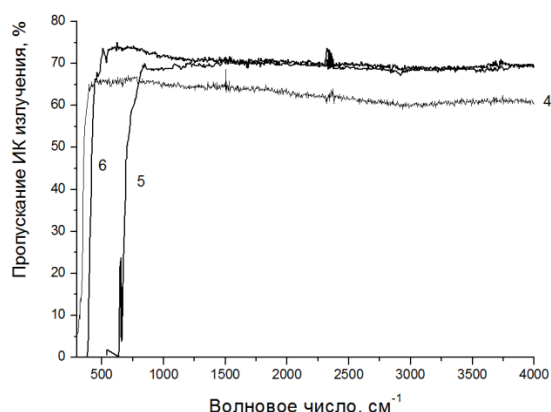
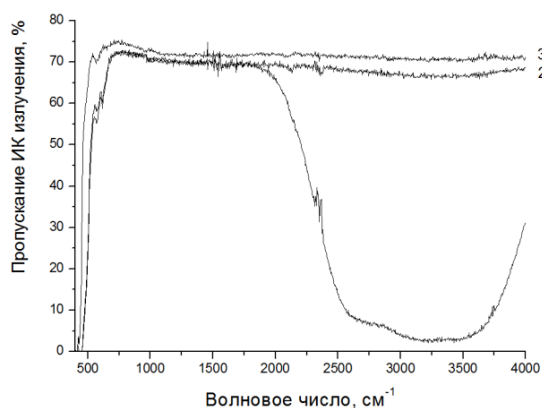


Рисунок 21. Спектры пропускания ИК излучения (при комнатной температуре) полированными образцами толщиной 4 мм: 1 – ZnSe:Fe, концентрация Fe $8,8 \cdot 10^{-3}$ % (масс.); 2 – номинально не легированный ZnSe, содержание Fe $2,2 \cdot 10^{-4}$ % (масс.); 3 – не легированный ZnSe с содержанием железа $< 1 \cdot 10^{-5}$ % (масс.); 4 – $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te:Fe$, концентрация Fe $4,8 \cdot 10^{-4}$ % (масс.); 5 и 6 – не легированные ZnS и CdSe с содержанием железа $< 1 \cdot 10^{-5}$ % (масс.)

Для получения материалов с низким содержанием примеси потребовалось определить механизм ее поступления в расплавы. С этой целью исследовано распределение железа в номинально не легированных кристаллах, выращенных модифицированным методом Бриджмена. Экспериментальные данные, пример которых представлен соответствующей кривой на Рисунке 22, свидетельствуют, что распределение Fe не подчиняется уравнению Пфанна, а ход зависимостей, полученных опытным путем, свидетельствует о подпитке расплава примесью.

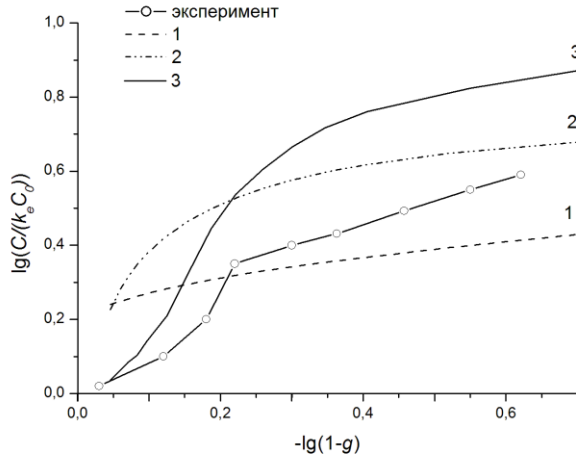


Рисунок 22. Осевое распределение примеси железа в кристаллах ZnSe: сравнение экспериментальных данных с расчетами для различных механизмов поступления Fe в расплав. C_0 и C – начальная концентрация примеси в расплаве и концентрация её в кристалле, соответственно; k_e – эффективный коэффициент распределения; g – текущая относительная координата по кристаллу.

Можно предположить три возможных механизма поступления железа в расплав: при постоянном во времени удельном потоке примеси, при контактном нахождении источника и диффузионном контроле потока, при удаленном источнике с малой массоотдачей и диффузионном переносе примеси в расплав. Для каждого случая возможно получить дифференциальное уравнение распределения путем добавления соответствующего члена к уравнению баланса массы примеси. Однако для первых двух механизмов решения приводят к формам зависимостей, отличающихся от экспериментально наблюдаемых (кривые 1 и 2 на графике Рисунка 22).

Дистанционный диффузионный механизм моделируется ведением удаленного на расстояние R источника с концентрацией примеси C_R^* и коэффициентом массоотдачи α , которые совместно с коэффициентом диффузии примеси D задают величину критерия Био $Bi = \alpha R / D$. В нашем случае $Bi \ll 1$ и тогда концентрация C_n у поверхности расплава и удельный поток примеси через его поверхность определяются диффузионным критерием Фурье $Fo = D\tau / R^2$ в известном уравнении

$$C_n = C_R^* [1 - \exp(-2BiFo)] \quad (13)$$

где Fo можно вычислить как $Fo = DLg / (R^2 v_p)$, L – длина кристалла, v_p – скорость движения границы раздела расплав – кристалл, за которую в расчете принята скорость движения тигля. Тогда

$$\frac{dC}{dg} = \frac{(1-k)C}{1-g} + \frac{AC_R^* f L [1 - \exp(-2BiFo)]}{v_p S} \quad (13)$$

с решением

$$C(1-g)^{1-k} = \frac{AC_R^* f L}{v_p S} \int_0^g (1-g)^{1-k} [1 - \exp(-\frac{2\alpha L g}{v_p R})] dg \quad (14)$$

где A – коэффициент пропорциональности, $2\alpha L / (R v_p) \ll 1$.

Экспоненциальная форма уравнения (14), при $C_R^* = \text{const.}$ и $A=0,5$, дает перегиб в графике зависимости концентрации примеси от текущей координаты (кривая 3 на Рисунке 22), близкий к наблюдаемому экспериментально. Можно также показать, что при росте величины v_p будет наблюдаться снижение концентрации, что соответствует данным, полученным в опытах.

Результаты моделирования вариантов подпитки позволяют считать, 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, содержащей 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. CO является наиболее вероятным транспортирующим агентом, так как известно, что при температурах 473-673 К он образует с железом карбонилы $Fe(CO)_i$ ($i=1, \dots, 5$). Температурные интервалы реакций образования зависят от давления монооксида углерода, но, при любых его давлениях, разложение карбонилов в атмосфере CO с выделением свободного железа, по литературным данным, происходит при температуре выше 673 К.

В экспериментах по выращиванию ZnSe под давлением CO отмечалось повышенное содержание железа в кристаллах. 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 карбонилов, и доступностью железа для извлечения с поверхности путем реакции с CO.

Для проверки предполагаемого химизма переноса была исследована зависимость валового содержания железа C_{Fe} в 50 кристаллах селенида цинка от концентрации монооксида угле-

рода C_{CO} в рабочей атмосфере ростовых установок. Величины C_{CO} определяли спектрофотометрически в пробах газа рабочей среды.

Экспериментальные результаты изучения $C_{Fe}=f(C_{CO})$ представлены в виде графиков на Рисунке 23. Для получения кривой 1 был использован 21 кристалл ZnSe; все эти були выращены под давлением Ar 2,0 МПа при скорости движения тигля $2,2 \cdot 10^{-6}$ 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 $v_p=4,2 \cdot 10^{-6}$ 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 введением CO_2 в камеры установок перед закачкой газов рабочей атмосферы соответствующих опытов.

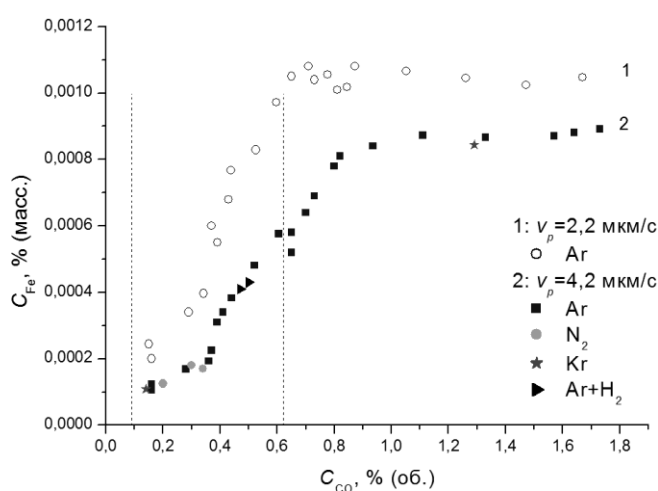


Рисунок 23. Зависимость концентрации железа в кристаллах ZnSe от содержания CO в пробах газа из камер ростовых установок. 21 слиток выращен под давлением Ar 2,0 МПа при скорости движения тигля $2,2 \cdot 10^{-6}$ м/с (кривая 1) и 29 кристаллов получены в атмосфере 2,0 МПа Ar, N_2 , Ar+ H_2 , Kr при $v_p=4,2 \cdot 10^{-6}$ м/с (кривая 2). Пунктирными линиями ограничен интервал C_{CO} между пределом чувствительности измерений и максимальной величиной, наблюдавшейся без добавления CO_2 в рабочую среду.

Содержание железа в кристаллах ZnSe быстро нарастает с ростом C_{CO} до $\approx 0,8 \% (об.)$ в газовых пробах, после чего практически не меняется. Вероятно, в реальных условиях процесса, ограничено количество Fe, доступного для извлечения реакцией с CO. Соответственно, при достижении некоторой концентрации монооксида углерода поток примеси становится практически постоянным. 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. Полученные данные задают направление технологических мер для снижения концентрации железа в кристаллах.

Во-первых, они должны приводить к уменьшению содержания монооксида углерода в рабочей атмосфере, для чего необходимо снижать концентрацию O_2 и кислородсодержащих газов. Степень предварительного разряжения камер оборудования слабо влияет на содержание CO, то есть вакуумирование не обеспечивает эффективной десорбции газов с поверхностей

графитовых деталей. Поэтому необходимо было определить, какие графитовые материалы наименее эффективно удерживают кислород и его соединения. Изучать следовало, в первую очередь, наполнители тепловых экранов, имеющие высокую удельную поверхность и занимающие значительную часть объема камер ростовых установок. По результатам исследования установлено, что предпочтительным наполнителем являются нетканые углеграфитовые материалы. Также, в качестве газа рабочей среды необходимо 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.

Во-вторых, эти меры должны приводить к снижению массовой скорости удаления железа с поверхности деталей. Известно, что при взаимодействии чистого СО с железом она значительно возрастает с ростом давления из-за изменения констант скорости реакций образования карбониллов. На Рисунке 24 представлена зависимость концентрации железа в кристаллах ZnSe от давления газа рабочей атмосферы ростовых установок. Содержание Fe не зависит от основного состава среды, но возрастает приблизительно в три раза при увеличении давления на порядок. (Эксперименты проводились в установках, в которых материал набивки тепловых экранов уже был заменен на нетканый войлок, поэтому валовое содержание железа в кристаллах существенно ниже, чем в предыдущих сериях опытов). Соответственно, 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.). Примеры спектров пропускания ИК излучения для кристаллов с низкой концентрацией Fe показаны на Рисунке 21 (кривые: 3 – ZnSe, 5 – ZnS и 6 – CdSe), где видно отсутствие полосы внутрицентрового поглощения, обусловленного электронным переходом в Fe^{2+} .

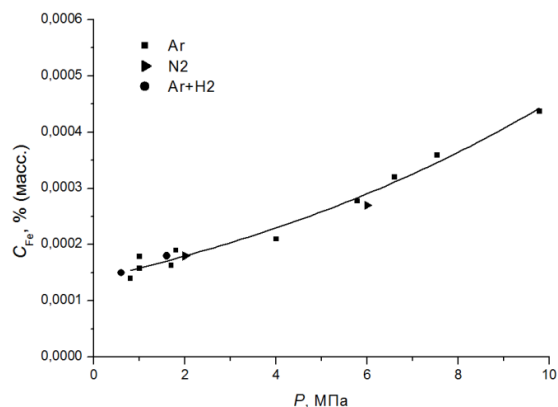


Рисунок 24. Содержание железа в кристаллах ZnSe в зависимости от давления газа рабочей атмосферы ростовых установок

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

В обзорной части главы 5 рассматриваются известные методы выращивания объемных кристаллов и получения нанокристаллов соединений, содержащих летучие компоненты. Основное внимание уделено способам приготовления халькогенидов металлов и некоторых оксидов. Показаны области применения различных технологических методик и проанализированы наиболее важные характеристики материалов.

Приведены общие сведения об основном оборудовании для выращивания кристаллов и о методиках синтеза сырья, использованных в данной работе.

Подробно рассматриваются выращивание из расплава, основные свойства и применение бинарных и тройных II-VI соединений. Для ZnSe (Рисунок 11) и ZnS (Рисунок 25) представлено получение как кристаллов для традиционных изделий – ИК оптики и электрооптических модуляторов, так и материалов, легированных Cr, Fe и Co в концентрациях $1 \cdot 10^{18}$ - $1 \cdot 10^{20}$ см⁻³ – для быстро развивающегося использования в пассивных модуляторах добротности резонаторов лазеров ближнего ИК диапазона. Приведены основные оптические характеристики кристаллов, в частности, дана информация о спектрах пропускания инфракрасного излучения (см., например, Рисунок 21, кривые 1-3, 5). Также уделено внимание приготовлению сцинтилляционных материалов, в основном, кристаллов селенотеллурида цинка (Рисунок 25).

Выращивание ZnTe рассмотрено с точки зрения получения кристаллов, пригодных для основного применения этого материала – эмиттеров (Рисунок 25) и детекторов ТГц излучения. Сообщаются основные характеристики ZnTe, важные для достижения этой цели, в частности, представлены спектры поглощения ТГц и пропускания ИК излучения (Рисунок 27). Показано, что с использованием результатов, изложенных в главе 3, возможно выращивание кристаллов с низким содержанием включений теллура.

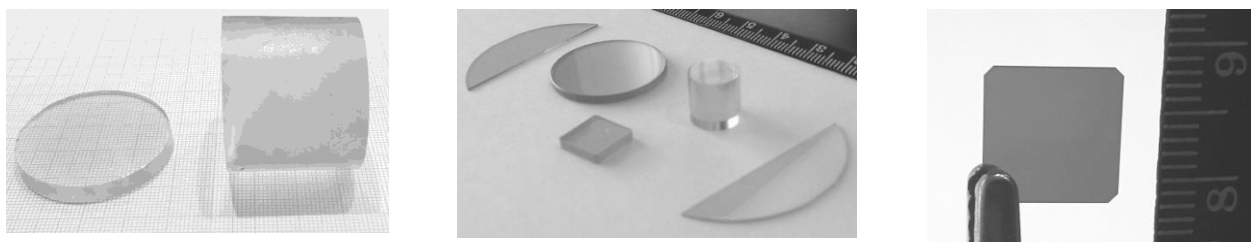


Рисунок 25. Кристалл ZnS (слева), образцы и изделия из ZnSe:Te (в центре), эмиттер ТГц излучения из ZnTe (справа)

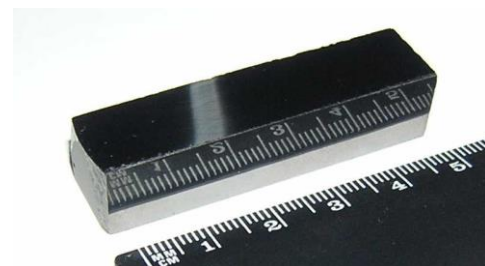
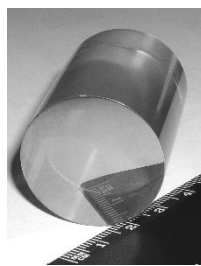
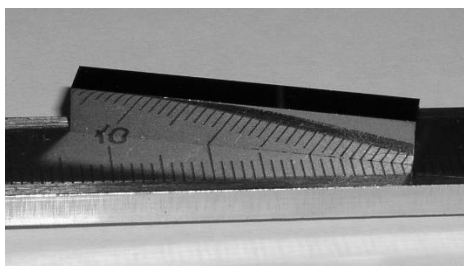


Рисунок 26. Заготовка электрооптического модулятора из CdTe (слева), монокристалл CdS (в центре), заготовка оптического преобразователя частоты из CdSe (справа)

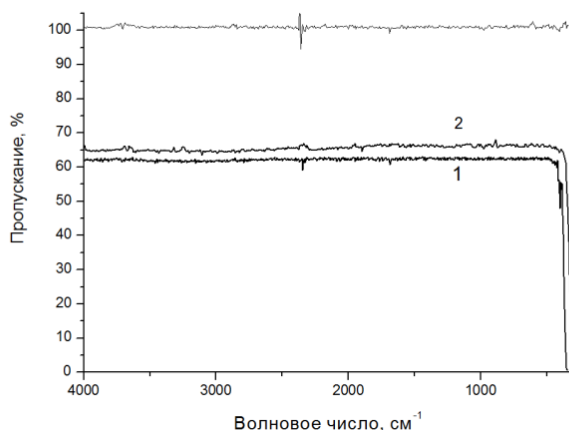


Рисунок 27. Спектры пропускания ИК излучения при комнатной температуре полированными образцами ZnTe (кривая 1) и CdTe (кривая 2) толщиной 4 мм. Кристаллы приведены к стехиометрии вертикальной зонной плавкой под давлением аргона.

Рассмотрение бинарных II-VI соединений, устойчивых при обычных условиях в кубической структуре сфалерита $F\bar{4}3m$, завершается CdTe, для которого показана возможность выращивания вертикальной зонной плавкой кристаллов, пригодных для применения в ИК оптике и электрооптических модуляторах излучения инфракрасного диапазона (Рисунок 26). На Рисунке 27 (кривая 2) показан спектр пропускания ИК излучения теллуридом кадмия, имеющим близкий к стехиометрическому собственный состав.

Результаты выращивания CdS (Рисунок 26) и CdSe (Рисунок 12), получаемых как в виде цилиндрических слитков, так и прямоугольных пластин (лент), сопровождаются детальным исследованием субструктуры, так как основные применения этих материалов в поляризационной и светоделительной оптике, оптических преобразователях частоты, требуют получения структурно совершенных монокристаллов. Сульфид и селенид кадмия не претерпевают твердофазного превращения $P6_3mc \rightarrow F\bar{4}3m$ и устойчивы при обычных условиях в гексагональной модификации, соответствующей структурному типу вюрцита. Это позволяет получать монокристаллы на ориентированную затравку. В ходе исследования продемонстрировано, что субструктура слитков, выращенных в разных кристаллографических направлениях, отличается существенно (Рисунки 28-29), а плотность дислокаций в призматических плоскостях может варьироваться от $1 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

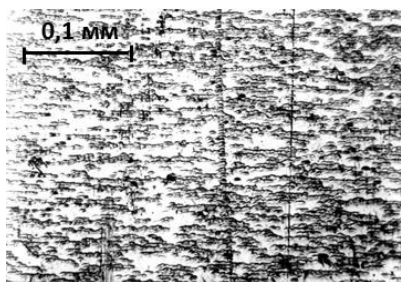


Рисунок 28. Дислокационная структура срезов по $(10\bar{1}0)$ монокристаллов CdS, выращенных в направлениях $[0001]$ (слева) и $[10\bar{1}0]$ (справа), выявленная селективным травлением

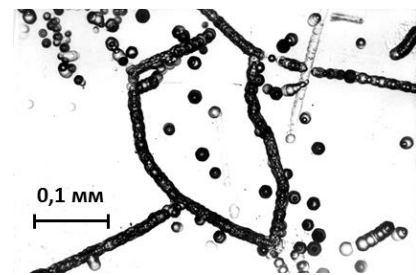


Рисунок 29. Дислокационная структура среза по (0001) монокристалла CdS, выращенного в направлении $[0001]$

В анизотропных CdS и CdSe субструктура в значительной степени определяется распределением термоупругих напряжений, однако остаточные напряжения сложно наблюдать экспериментально вследствие двулучепреломления кристаллов. В предположении, что при выращивании цилиндрических слитков с преимущественным отводом тепла по объему достигается осесимметричное распределение температуры, расчетным путем, на примере CdS, проведено рассмотрение распределения сдвиговых напряжений для разных ориентаций кристаллов. Это позволило показать весьма существенное 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 (Рисунок 29). В $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ -ориентированных кристаллах, максимальные сдвиговые напряжения действуют в системе $\{1\bar{1}00\} \langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle$, собирая дислокации в ряды вдоль направления $\langle 0001 \rangle$ на $\{1\bar{1}00\}$ и вдоль $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ на $\{0001\}$. Дислокации могут аннигилировать, переходить в другие подобные системы скольжения, а также становиться винтовыми за счет протекания реакций следующих типов: $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle + \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \rightarrow \langle 11\bar{2}0 \rangle$; $\langle 11\bar{2}0 \rangle + \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \rightarrow \langle 10\bar{1}0 \rangle$. Таким образом, они остаются подвижными и могут быть легко реорганизованы.

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

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 малопористых кристаллов, имеющих высокое ($>1 \cdot 10^{11}$ Ом·см) удельное сопротивление и низкое поглощение ИК излучения. Коэффициенты поглощения на длине волны 10,6 мкм 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 и высокое пропускание излучения инфракрасного диапазона (Рисунок 21, кривая 6).

Высокое оптическое качество и структурное совершенство CdS и CdSe в работе также подтверждается широким ассортиментом изделий, изготавливаемых из кристаллов (Рисунки 26, 30).

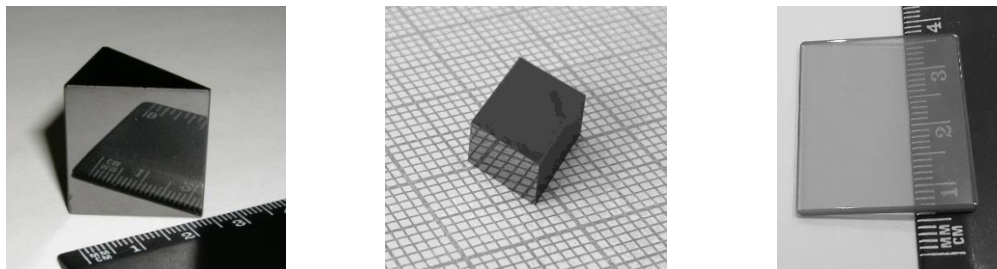


Рисунок 30. Изделия из монокристаллов CdSe и CdS, слева направо: центральный клин светоделительной призмы из CdSe, насыщаемый абсорбер из CdSe:Cr, фазовая пластинка из CdS

Методы выращивания из расплава предоставляют широкие возможности для получения тройных халькогенидов металлов. В ходе выполнения данной работы были выращены монокристаллы некоторых твердых растворов в исследовательских целях, в частности $Zn_{1-x}Mn_xSe$ (Рисунок 31), $Zn_{1-x}Mn_xS$, $Cd_{1-x}Mn_xS$, $Cd_{1-x}Zn_xSe$, $ZnSe_{1-x}S_x$, $Zn_{1-x}Be_xSe$ и другие.

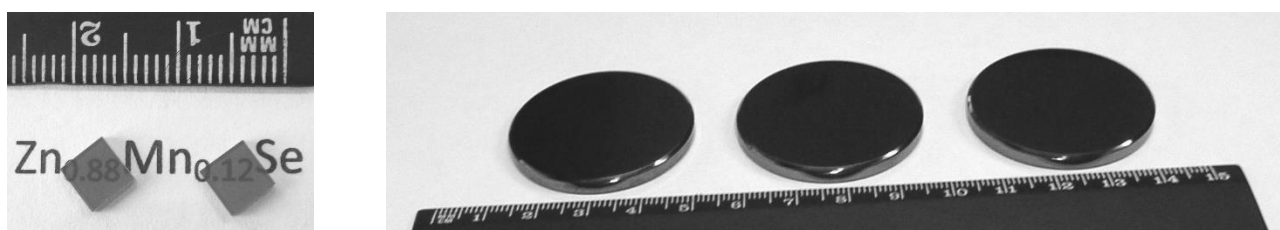


Рисунок 31. Образцы $Zn_{0,88}Mn_{0,12}Se$ (слева) и заготовки детекторных элементов из кристалла $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ (справа)

Основное внимание уделено теллуриду цинка-кадмия (CZT, Рисунки 31-32), применяемому в твердотельных элементах полупроводниковых детекторов ионизирующих излучений (ПДИИ), а также в некоторых элементах полупроводниковой оптики (Рисунок 32).

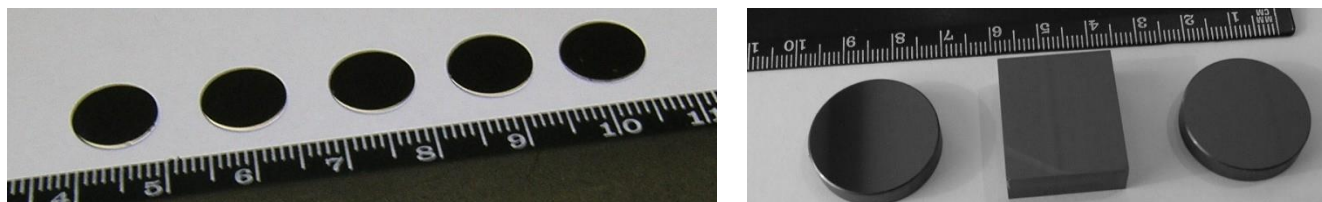


Рисунок 32. Оптические фильтры из $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ (слева) и заготовки пассивных модуляторов из кристаллов $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te:Fe$ (справа)

Как и бинарные халькогениды, являющиеся компонентами CZT, теллурид цинка-кадмия может быть получен с *n*- и *p*-типом проводимости путем автолегирования Zn и/или Cd (донорные примеси) или теллуrom (акцепторная 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. Вертикальная зонная плавка под давлением инертного газа имеет определенные преимущества при выращивании 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 и, при легировании железом, пассивные модуляторы лазеров ближней ИК области спектра (Рисунок 32). При изготовлении фильтров используется варизонность CZT, позволяющая сдвигать положение коротковолнового края области пропускания изделия при изменении содержания цинка в кристалле. Зонная плавка обеспечивает возможность регулировать собственный состав CZT с большой точностью. Например, на Рисунке 33 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 ($\pm 3,7 \cdot 10^{-3}$ эВ), что соответствует отклонению содержания цинка от заданного всего в $\pm 0,3$ %. При этом однородность собственного состава $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ обеспечивается как по радиусу цилиндрических слитков, так и на большей части длины кристаллов, что иллюстрируется результатами анализа, представленными на Рисунке 35.

Энергетическое разрешение планарных ПДИИ из кристаллов $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$, выращенных зонной плавкой, составляет $\approx 3\%$ для гамма-излучения с энергией 662 кеВ и $11 \div 12$ % для 59,5 кэВ (Рис. 3). Это близко к требованиям, предъявляемым к CZT спектрометрического качества.

Физико-химические особенности $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ и интерес к составам с $x \geq 0,1$ в плане применения кристаллов в ПДИИ послужили основанием для выбора CZT в качестве объекта для изучения роста кристаллов в условиях микрогравитации. Соответствующие эксперименты были проведены на автоматизированных печах типа «Полизон», разработанных НИИ стартовых комплексов им. Бармина (НИИСК), как в ходе наземной отработки космических экспериментов, так и в ходе полетного эксперимента на борту аппарата «Фотон-М4» (совместно с НИИСК и Университетом Людвиг-Альберта, Германия). Исследованием свойств CZT, выращенного методом движущейся зоны растворителя (теллура) при уровне остаточных микроускорений $\leq 1 \cdot 10^{-6}$ g, показало возможность получения монокристаллов диаметром до 36 мм, однородных по собственному составу. Полученный материал пригоден для изготовления элементов ИК оптики, что, в частности, подтверждается спектрами пропускания излучения соответствующего диапа-

зона (Рисунок 36). Электрофизические характеристики образцов позволяют полагать, что в дальнейших космических экспериментах могут быть выращены и кристаллы детекторного качества.

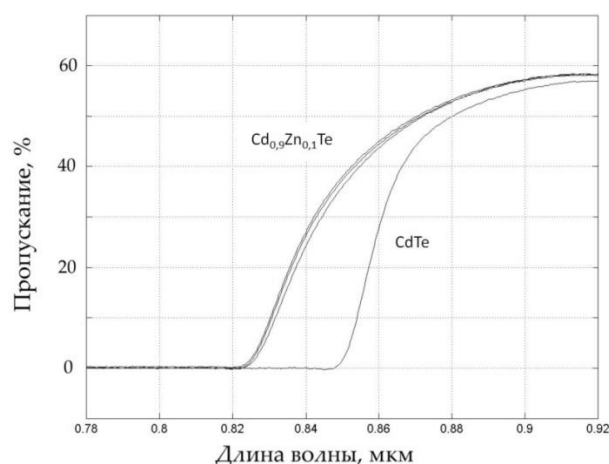


Рисунок 33. Светопропускание полированного CdTe толщиной 1,5 мм в видимой области в сравнении с 3 образцами $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ той же толщины. Спектры сняты при температуре 300 К.

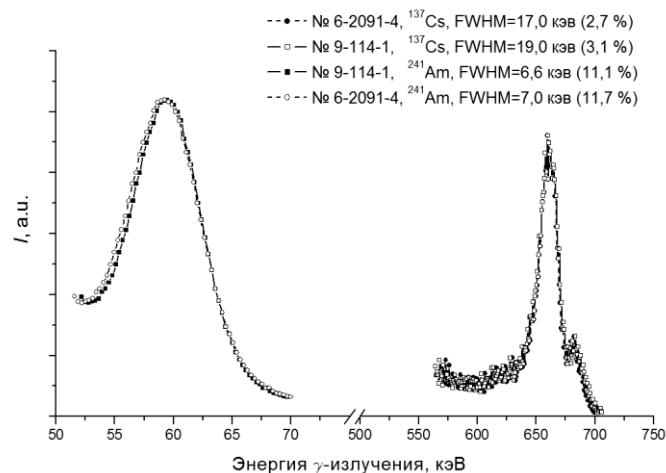


Рисунок 34. Энергетические спектры планарных ПДИИ, изготовленных из кристаллов $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$, выращенных зонной плавкой (I – интенсивность). Измерения выполнены сотрудниками ОАО «ВНИИЭФ-Конверсия».

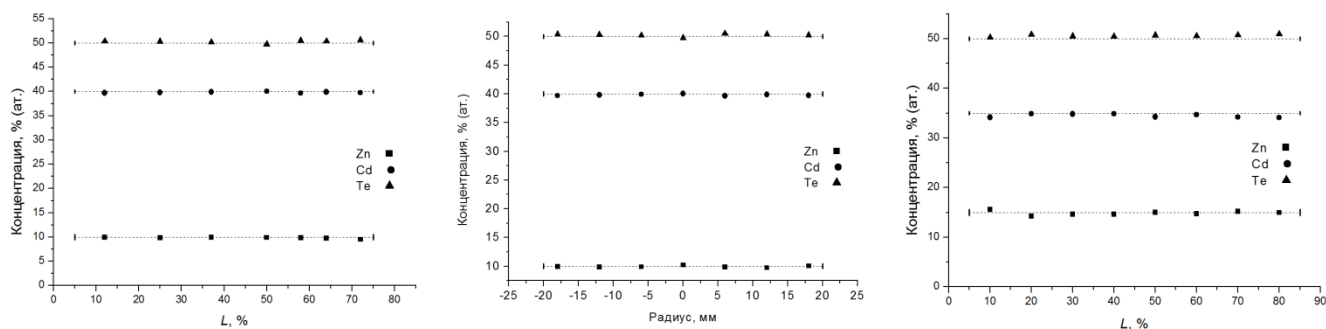


Рисунок 35. Распределение Zn, Cd и Te в кристаллах CZT по данным энергодисперсионного микрофлуоресцентного анализа. L – расстояние по длине кристалла в направлении движения фронта. Точками показаны экспериментальные данные, пунктирными линиями – заданные концентрации компонентов.

Кроме объемных кристаллов II-VI соединений в работе рассмотрены вопросы выращивания и практического использования нанокристаллов этих веществ. К моменту начала исследований уже существовали методы получения нанопорошков бинарных халькогенидов цинка и кадмия, однако отсутствовали данные о выращивании нанокристаллов тройных соединений. В диссертации предложены способы получения кристаллизацией из газовой фазы наноматериалов на основе $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ и $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, при разработке которых, в качестве модельного соединения, использовали CdTe. Выполнены исследования свойств нанокристаллов, в том числе, экспериментально изучены особенности структурного превращения $\text{P6}_3\text{mc} \rightarrow \text{F}\bar{4}3\text{m}$.

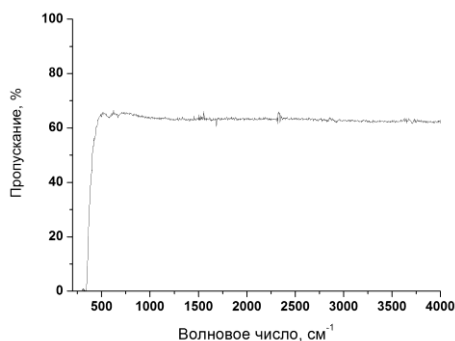


Рисунок 36. Спектр пропускания ИК излучения (при 300 К) полированным образцом толщиной 9 мм, изготовленным из CZT, выращенного в космическом эксперименте.

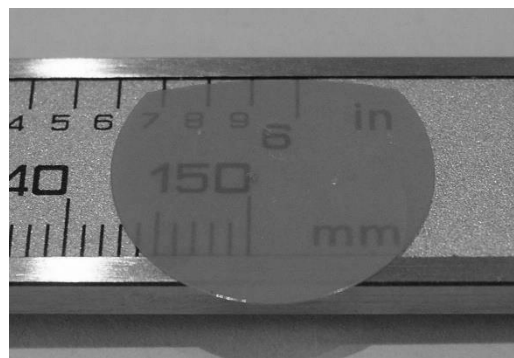


Рисунок 37. Приготовленный из нанопорошка образец керамики ZnSe:Te, содержащей 0,5 % (ат.) теллура. Поверхности полированы.

В качестве практического применения нанокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ и $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ предложено изготовление керамик по нанопорошковой технологии (Рисунок 37). Предлагаемый процесс включает в себя получение наночастиц с размерами $\approx 10\text{-}15$ нм, прессование при комнатной температуре и нагрузках от 400 до 650 МПа, и рекристаллизацию отжигом в вакууме при 570 – 620 К. Приготовленные таким образом оптически изотропные материалы имеют плотность ≥ 98 % от рентгеновской и по ряду свойств не уступают, а по некоторым характеристикам и превосходят кристаллические аналоги. Основное преимущество керамик связано с технологической возможностью более точного поддержания собственного состава, что существенно для оптических применений изделий: положение фундаментального края поглощения в варизонных твердых растворах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ и $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, можно задавать с точностью (в длинах волн) до ± 2 нм, тогда как при выращивании кристаллов многими методами обычны отклонения в 5-10 нм. Поскольку при получении нанокристаллов из газовой фазы происходит дополнительная очистка материала от нелетучих загрязнений, примесное размытие фундаментального края, при одинаковой чистоте сырья, менее выражено у керамик. Это хорошо видно в спектрах светопропускания (Рисунок 38). Хотя в целом керамики уступают кристаллам по оптическим характеристикам, в элементах фильтрующей оптики (Рисунок 32) они оказываются предпочтительнее. Также перспективным оказывается применение $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, полученного по нанопорошковой технологии, в качестве сцинтилляционного материала – сравнение спектров фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов, керамики и нанопорошка представлено графиками на Рисунке 39.

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 ходе работы выращены $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$, GaS, GaSe (Рисунок 40) и GaTe (Рисунок 41). Показано, что GaTe, устойчивый при обычных условиях в моноклинной модификации, может быть получен и со структурой $\text{P6}_3/\text{mmc}$, характерной для сульфидов и

селенидов Ga. В случае GaTe эта фаза является метастабильной, но структурный переход происходит медленно, что позволяет исследовать некоторые свойства гексагонального материала.

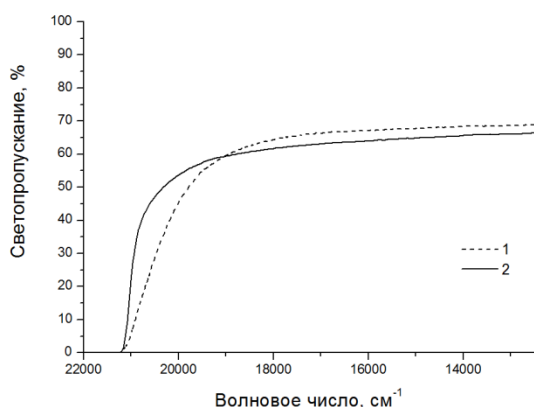


Рисунок 38. Спектры светопропускания (при 300 K) ZnSe:Te с содержанием теллура 0,5 % (ат.): кривая 1 — кристалл, полученный вертикальной зонной плавкой, кривая 2 — керамика из нанопорошка. Толщина полированных образцов 1 мм.

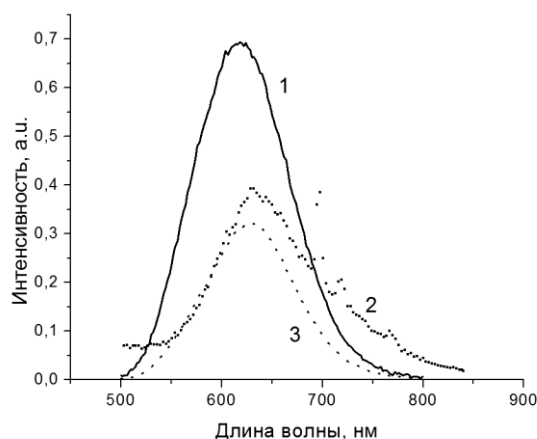


Рисунок 39. Сравнение спектров люминесценции ZnSe:Te с содержанием теллура 0,5 % (ат.) при оптическом ($\lambda=325$ нм) возбуждении, снятых при $T \approx 300$ K: 1 — керамика; 2 — кристалл, выращенный зонной плавкой; 3 — нанопорошок с размером частиц 10-15 нм.

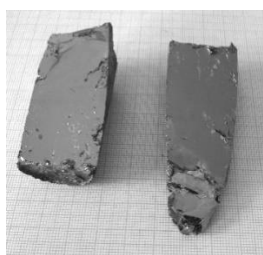


Рисунок 40. GaSe, скол по (0001)

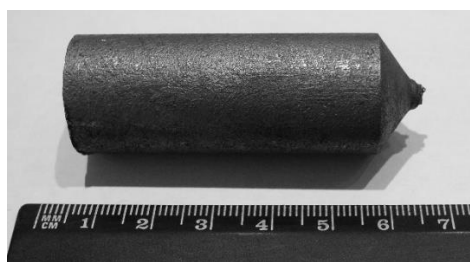


Рисунок 41. Монокристалл GaTe

Оптические характеристики и структурное совершенство выращенных GaB^{VI} обеспечивают возможность использования кристаллов в преобразователях частоты, однако слоистость этих материалов со слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями в направлении $\langle 0001 \rangle$ значительно осложняет механическую обработку и ограничивает практические применения. Это же свойство делает монокристаллы GaB^{VI} интересным объектом для приготовления двумерных (2D) структур. В ходе исследования предложен способ химико-механической эксфолиации, позволяющий получать фольги толщиной в одну элементарную ячейку (Рисунок 42). Из свойств этих 2D слоев, изученных на данный момент, интересен наблюдавшийся в совместных работах с исследователями из University of Sheffield и University of Manchester эффект Парселла в фольгах из GaSe и GaTe, выражавшийся в возрастании интенсивности ФЛ в 50-60 раз при помещении структур в микрорезонаторы из диэлектрических зеркал. Кроме того, в совместном исследовании со специалистами из University of Sheffield и University of Münster экспериментально показана возможность создания однофотонных источников излучения на основе 2D GaSe.

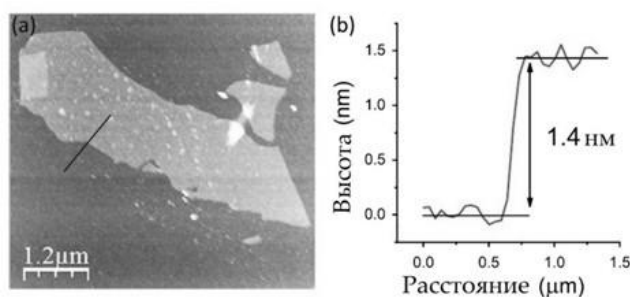


Рисунок 42. а – фольга GaSe на подложке из Si/SiO₂; б – результаты измерения толщины образца атомно-силовой микроскопией (АСМ) вдоль линии, выделенной черным цветом на (а). (АСМ выполнена в University of Sheffield).

Возможности применения технологии выращивания из расплава для получения кристаллов халькогенидов металлов не ограничиваются широкозонными полупроводниками $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^{VI}$. Вертикальной зонной плавкой были получены монокристаллы Bi_2S_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Bi_2Se_2Te , $Bi_2Te_2Se_{0.5}S_{0.5}$, $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_{1.7}Se_{1.3}$, $Bi_2Te_3:Sn$, $Bi_2Te_3:Er$, $Bi_2Te_3:Ca$, $Bi_2Te_3:Tl$, представляющие интерес для наблюдения поверхностной проводимости в 2D структурах. Примеры образцов из таких кристаллов показаны на Рисунке 43.

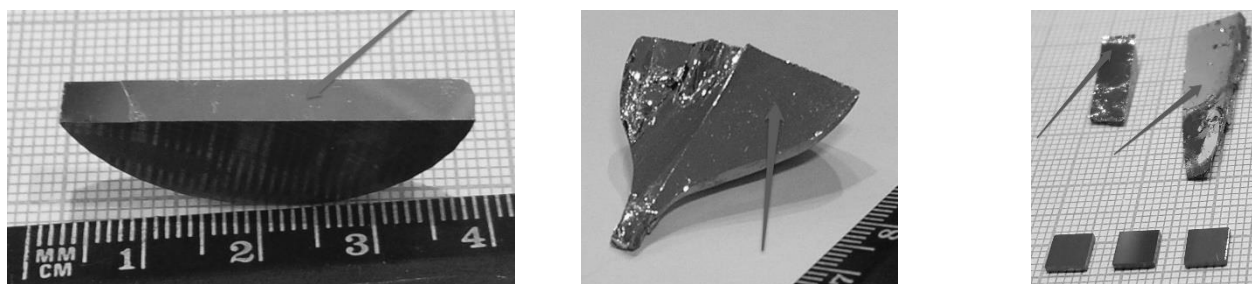


Рисунок 43. Слева направо: образцы из монокристаллов Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_{1.7}Se_{1.3}$. Стрелками указаны сколы по плоскостям спайности (0001).

Еще одна группа материалов, монокристаллы которых удобно получать зонной плавкой, это халькогениды свинца – при выполнении работы были выращены PbS , $PbSe$, $PbTe$, а также $PbTe:Tl$ с температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c \approx 1$ К (Рисунок 44).



Рисунок 44. Слева направо: монокристалл PbS , монокристаллы и образцы $PbSe$, слиток $PbTe:Tl$

Из числа других халькогенидов металлов, получение которых осуществимо с применением разработанных методик, можно отметить некоторые халькогениды железа, в частности, теллурид, для которого было реализовано выращивание монокристаллов (Рисунок 45) и сверхпроводящий селенотеллурид $FeSe_{1-x}Te_x$ с T_c (при $x=0.5$) $\approx 10-15$ К (Рисунок 46). Также могут быть изготовлены кристаллы монохалькогенидов олова; во всяком случае, SnS , $SnS:Eu$, $SnSe$ и $SnTe$ были получены в ходе исследования. Из существующих дихалькогенидов олова, для экс-

периментальной проверки применимости зонной плавки под давлением, был выбран SnSe_2 , успешно выращенный в виде монокристаллов.

Применимость методов получения кристаллов из расплава под давлением инертного газа, в графитовых тиглях, частично проницаемых для паров компонентов, неизбежно имеет определенные ограничения. В части распространенных соединений серы, селена и теллура, кристаллы которых нельзя вырастить такими способами, можно отметить FeSe , NiS , халькогениды ниобия и ниобия-хрома. Для оксидов металлов, очевидно, эти методы практически не применимы из-за взаимодействия расплавов с углеродными деталями ростовых установок. В работе рассматриваются альтернативные варианты выращивания кристаллов таких веществ. В частности, предложены методики получения методом Бриджмена материалов, претерпевающих переход «металл-диэлектрик» при охлаждении (NiS_{1-x} с разными значениями отклонения состава от стехиометрии, Рисунок 47) или нагреве (V_2O_5) от комнатной температуры. Следует отметить, что незначительные модификации разработанных способов также позволяют выращивать кристаллы некоторых фторидов металлов, например, PbF_2 оптического качества (Рисунок 48) и CeF_3 . При этом сохраняется возможность легирования в процессе выращивания, что показано на примерах $\text{PbF}_2\text{:Sm}$, $\text{PbF}_2\text{:Tb}$, $\text{PbF}_2\text{:Tb:Hg}$, $\text{CeF}_{1-x}\text{Cl}_x$ (с $x \leq 0,08$).



Рисунок 45. Монокристалл $\text{FeTe}_{0,9}$

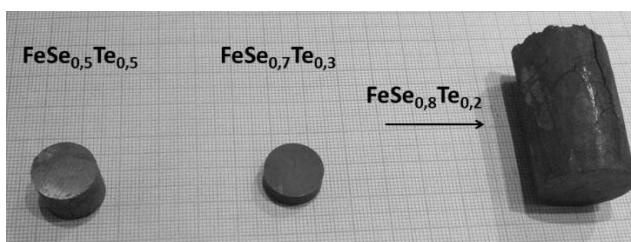


Рисунок 46. Образцы из кристаллов $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$



Рисунок 47. Монокристаллы NiS

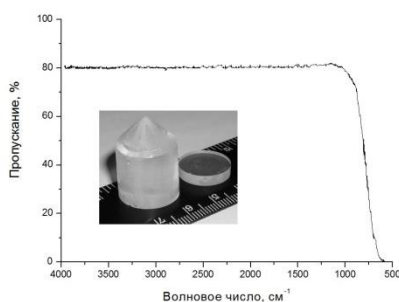


Рисунок 48. Спектр пропускания ИК излучения полированным PbF_2 толщиной 5 мм. На вставке показаны кристалл и образец для съемки спектра.

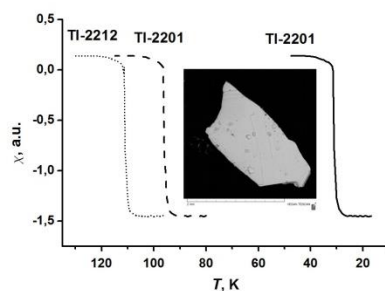


Рисунок 49. Зависимости сигнала экранировки магнитного поля от температуры для монокристаллов $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (при разных δ) и Tl-2212 . На вставке – монокристалл Tl-2201 .

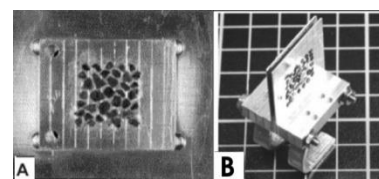


Рисунок 50. Одна из секций «мозаики» из монокристаллов $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (A) и две секции в сборе с креплением (B)

Из числа оксидных материалов, получаемых альтернативными методами, рассмотрено выращивание монокристаллов ВТСП-фаз в системе Тl-Ba-(Ca)-Cu-O из расплава и раствора в расплаве (Рисунки 49-50). Получены монокристаллы фаз Тl-1212, Тl-2212, Тl-2223 с T_c 75, 115 и 118 К, соответственно. Обнаружена фаза состава $Tl_{1,85}Ba_{2-y}Ca_yO_6$ ($y \approx 0,02$) с $T_c \approx 110$ К. Показано, что величина T_c для $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ (Тl-2201) сильно зависит от содержания кислорода и, при увеличении δ от $0 \div 0,001$ до $0,1 \div 0,3$, снижается от ≈ 95 К почти до нуля, что сопровождается плавными изменениями свойств, например, межплоскостных расстояний и магнитной восприимчивости. Предложена методика получения монокристаллов Тl-2201 с заданными значениями T_c (Рисунок 49). Структурное совершенство выращенных пластинок Тl-2201 позволило изготовить набор «мозаик» из 300 одинаково ориентированных монокристаллов для проведения нейтронографических исследований. Внешний вид одной из секций такого массива, содержащей 40 кристаллов, наклеенных на алюминиевую подложку, показан на Рисунке 50А; на 50В показаны две секции, закрепленные на держателе. Проведенное на этих образцах изучение неупругого рассеяния нейтронов позволило исследователям из Max-Planck-Institut für Festkörperforschung и Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS прийти к выводам о том, что мода магнитного резонанса действительно присутствует в $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ (при $\delta \approx 0$) и она сопоставима по энергии и спектральному вкладу с наблюдаемой в $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ и $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$.

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-Аг 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 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 квазистационарный 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 углеграфитовыми материалами, применяемыми для изготовления внутренних деталей (тиглей, нагревателей, тоководов, 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 углеграфитовых 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 содержания 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 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 халькогенидов 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 $Cd_{1-x}Zn_xTe$, выращенного в условиях микрогравитации и наземной отработки космических экспериментов, проведено сравнение характеристик этих материалов со свойствами аналогов, полученных на Земле.

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 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и $ZnSe_{1-x}Te_x$ и исследован ряд свойств таких наноструктур. Разработаны способы изготовления плотных ке-

рамических 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 заданной T_c , 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.

Основные публикации по теме диссертации (статьи и патенты)

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. Колесников Н.Н. Устройство для определения поверхностного натяжения расплавов : авт. свидетельство 1357794 СССР. № 4060296/24-25; заявл. 23.04.86; опубл. 07.12.87, Бюл. № 45. 2 с.

5. Колесников Н. Н., Кулаков М. П. Поверхностное натяжение расплава ZnSe // ЖФХ, 1988. Т. 62. № 9. С. 2513-2515.

6. Колесников Н. Н., Комарь В. К., Кулаков М. П. Зависимость содержания железа в расплавленных кристаллах ZnSe от состава рабочей атмосферы компрессионной печи // Сб. науч. тр. ВНИИМонокристаллов «Развитие методов получения и исследования монокристаллов», 1988. № 23. С. 92-97.

7. 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.

8. Кулаков М. П., Колесников Н. Н. Распределение примеси железа в кристаллах селенида цинка, выращенных из расплава // Изв. АН СССР, Неорганич. матер., 1989. Т. 25. № 6. С. 938-941.

9. Кулаков М. П., Савченко И. Б., Колесников Н. Н. Субструктура кристаллов CdS, выращенных из расплава // Изв. АН СССР, Неорганич. матер., 1989. Т. 25, № 10. С. 1619-1622.
10. Гаспаров Л. В., Кулаковский В. Д., Мисочко О. В., Тимофеев В. Б., Колесников Н. Н., Кулаков М. П. Комбинационное рассеяние света в монокристаллах сверхпроводников Tl-Ba-Ca-Cu-O // Письма в ЖЭТФ, 1989. Т. 49, № 1. С. 58-61.
11. Колесников Н. Н., Коротков В. Е., Кулаков М. П., Логвенков Г. А., Молчанов В. Н., Мурадян Л. А., Симонов В. И., Тамазян Р. А., Шибаева Р. П., Щеголев И. Ф. Структура сверхпроводящих монокристаллов $TlBa_2(Ca_{0.87}Pb_{0.13})Cu_2O_7$, $T_c \sim 80$ К // Письма в ЖЭТФ, 1989. Т. 50, № 1. С. 40-43.
12. Брикентштейн В. Х., Колесников Н. Н., Кулаков М. П., Погосов Г. А., Хайкин Н. Ш. Исследование двупреломления кристаллического гексагонального CdS // Изв. АН СССР, Неорганич. матер., 1991. Т. 27, № 1. С. 11-14.
13. Кулаков М. П., Колесников Н. Н., Зверькова И. И., Соколовская Ж. Д. О стабильности сверхпроводящей фазы $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ при нормальных условиях // СФХТ, 1992. Т. 5, № 11. С. 2078-2084.
14. Колесников Н.Н. Вязкость расплава селенида цинка // ЖФХ, 1992. Т. 66, № 3. С. 760-763.
15. 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.
16. Vyasilev O. M., Kolesnikov N. N., Kulakov M. P., Schegolev I. F. Tl NMR study of $Tl_2Ba_2CuO_x$ single crystals with various T_c // Physica C, 1992. V. 199. N 1-2. P. 50-58.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. Колесников Н. Н., Кулаков М. П. Поверхностное натяжение расплава сульфида цинка // Расплавы, 1995. № 3. С. 92-95.
22. 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.
23. 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.
24. 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. N9. P. 1853-1857.
25. 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 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ // J. Cryst. Growth, 1997. V. 174. N 1-4. P. 256-262.
26. Bdikin I. K., Kolesnikov N. N., Shekhtman V. Sh. X-ray diffraction effects in defect ZnS single crystals // Surface investigation, 1997. V. 12. P. 481-492.
27. 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 $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$ // Trans. IEEE Nucl. Sci., 1997. V. 44. N 6. P. 2566-2570.

28. Жуков А. А., Трунин М. Р., Соколов А. Т., Колесников Н. Н. Экспериментальное исследование температурной зависимости поверхностного импеданса монокристаллов $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ в микроволновом диапазоне частот // ЖЭТФ, 1997. Т. 112, № 6 (12). С. 2210-2222.

29. 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.

30. 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 $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ as a test of the interlayer tunneling model // Nature, 1998. V.395. N 6700. P. 360-362.

31. 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.

32. 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.

33. 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 $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$ // Science, 2002. V. 295. N 5557. P. 1045-1047.

34. 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.

35. Kolesnikov N.N., Kveder V.V., James R.B., Borisenko D.N., Kulakov M.P. Growth of CdTe nanocrystals by vapor deposition method//Nucl. Instr. and Meth. A., 2004. V.527. P. 73-75.

36. 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.

37. 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.

38. 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.

39. 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.

40. 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.

41. Kolesnikov N. N., Borisenko E. B., Borisenko D. N., Gartman V. K. Influence of growth conditions on microstructure and properties of GaSe crystals // J. Cryst. Growth, 2007. V. 300. N 2. P. 294-298.

42. 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.

43. Колесников Н. Н., Гартман В. К., Кведер В. В., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б., Тимошина 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.

44. 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.
45. Kolesnikov N.N., Borisenko E.B., Kveder V.V., Borisenko D.N., Timonina A.V., Gnesin B.A. Semiconductor ceramic materials produced from AIBVI nanopowders. *Nanomaterials: New Research Developments*. Ed. E.I. Pertsov. N.-Y.: Nova Publishers, 2008. P.49-65 – ISBN:978-1-60456-300-9.
46. Kolesnikov N. N., Borisenko E. B., Borisenko D. N., Bozhko S. I. Fractal structures of dendrites in GaSe crystals // *J. Cryst. Growth*, 2008. V. 310. N 14. P. 3287-3289.
47. 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.
48. 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.
49. Колесников Н. Н., Кведер В. В., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б., Тимонина А. В. Способ получения наностержней селенида кадмия : пат. на изобретение 2334836 Рос. Федерация. № 2007106793/28; заявл. 22.02.07; опубл. 27.09.08, Бюл. № 27. 4 с.
50. 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.
51. 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.
52. 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.
53. 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.
54. Колесников Н. Н., Тимонина А. В. Универсальная технология выращивания кристаллов широкозонных II-VI соединений // *Изв. ВУЗов. Матер. электронной техники*, 2010. №2. С. 24-28.
55. 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.
56. 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.
57. 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.
58. 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.
59. Колесников Н.Н., Кведер В.В., Борисенко Д.Н., Борисенко Е. Б., Гартман В. К., Орлов В. И., Тимонина А. В. Способ получения нанопорошка селенотеллурида цинка : пат. на изобретение 2415805 Рос. Федерация. №2010104573/28; заявл.09.02.10; опубл. 10.04.11, Бюл. №10. 6 с.
60. 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.

61. 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.
62. 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.
63. 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) // *Материаловедение*, 2014. № 4. С. 37-42.
64. 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.
65. 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.
66. 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.
67. 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.
68. 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 – 035010-9.
69. Левченко А. А., Колесников Н. Н., Борисенко Д. Н. Амбула 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.
70. 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.
71. 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.
72. 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.
73. 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.
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. *J. Cryst. Growth*, 2017. V. 457, P. 262-264.
75. Tonndorf P., Schwarz S., Kern J., Niehues I., Del Pozo-Zamudio O., Dmitriev A. I., Bakhitinov 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.