

УДК

На правах рукописи

Тимонина Анна Владимировна

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

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

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доцент,
кандидат технических наук
Н.Н. Колесников

Черноголовка 2014

Оглавление

Введение	4
1. Обзор литературы, постановка задачи диссертационной работы	14
1.1. Основные свойства II-VI соединений	14
1.2. Методы синтеза и выращивания кристаллов соединений $A^{II}B^{VI}$	19
1.2.1. Выращивание кристаллов и пленок из раствора в расплаве.	19
1.2.2. Метод транспортной химической реакции.	19
1.2.3. Парофазные методы	20
1.2.4. Методы получения объемных кристаллов $A^{II}B^{VI}$ из расплава.	21
1.3. Методы получения порошков соединений $A^{II}B^{VI}$ и керамики на их основе.	23
1.3.1. Методы получения керамик на основе порошков соединений $A^{II}B^{VI}$	32
1.4. Свойства и применение нанокристаллов II-VI соединений	34
1.5. Постановка задачи диссертационной работы	38
2. Оборудование и методики получения нанокристаллов соединений $A^{II}B^{VI}$ и керамик на их основе	41
2.1. Выращивание нанокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$	42
2.2. Получение керамик из нанопорошков $CdTe$ и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ холодным прессованием.	46
2.3. Термообработка керамик из нанопорошков $CdTe$ и $Cd_{1-x}Zn_xTe$.	49
2.4. Технологическая методика изготовления керамических материалов на основе нанопорошков $CdTe$ и $Cd_{1-x}Zn_xTe$.	50
2.5. Получение нанотрубок ZnS , армированных углеродом	64
2.6. Получение наностержней $CdSe$	70
3. Влияние условий прессования и термообработки на основные характеристики керамик из нанопорошков $CdTe$ и $Cd_{1-x}Zn_xTe$	74
3.1. Полиморфные превращения в керамиках из $CdTe$ при холодном прессовании	74

3.2. Полиморфные превращения в керамиках из $Cd_{1-x}Zn_xTe$ при прессовании и отжиге	78
3.3. Рекристаллизация в керамиках из нанопорошков $CdTe$ и $Cd_{1-x}Zn_xTe$.	82
3.4. Влияние условий получения и термообработки на основные характеристики керамик из нанопорошков $CdTe$ и $Cd_{1-x}Zn_xTe$.	88
4. Области применения керамик из $CdTe$ и $Cd_{1-x}Zn_xTe$, полученных по нанопорошковой технологии.	95
4.1. Изготовление и тестирование опытных образцов детекторов и фильтров из керамических материалов $CdTe$ и $Cd_{1-x}Zn_xTe$.	99
Заключение и выводы	104
Литература	106

Введение

Для современной науки и техники актуальным остается исследование наноматериалов и разработка нанотехнологий, которые уже широко используются в таких областях как физика твердого тела, оптика, полупроводниковая электроника, вычислительная техника и др.

Интерес к нанокристаллам широкозонных полупроводников можно объяснить их особыми размерами, формой, которые во многом определяют их особенные свойства. Наиболее интересными являются электронные, механические, оптические и химические характеристики, которые открывают перспективу для будущих применений.

Полупроводниковые соединения $A^{II}B^{VI}$ и твердые растворы на их основе занимают особое место в современной оптоэлектронике.

Кристаллы этих соединений применяются для изготовления проходной, выводящей и фокусирующей оптики мощных CO_2 -лазеров (ZnSe, CdSe), электрооптических модуляторов (CdTe, ZnSe, ZnTe), эмиттеров и детекторов ТГц-диапазона (ZnTe), поляризаторов и расщепителей пучка (CdSe, CdS), детекторов ионизирующих излучений с энергиями от 1 кэВ до 10 МэВ (CdTe).

Еще большие возможности при решении практических задач обнаруживают твердые растворы на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ (например, $Cd_{1-x}Zn_xTe$). Они приобретают новые параметры по отношению к материалам из бинарных соединений, это касается, прежде всего, электрофизических, фотоэлектрических, оптических характеристик, что позволяет получать материалы с контролируемыми характеристиками.

Выращивание из расплава кристаллов II-VI из расплава с определенным стехиометрическим составом, с хорошим светопропусканием в ИК диапазоне, с высокой механической и оптической прочностью традиционно является актуальной задачей изготовления оптических материалов. Низкая теплопроводность твердой и жидкой фаз, высокая

упругость паров компонентов при высокой температуре, склонность к двойникованию делают выращивание совершенных кристаллов достаточно трудной технологической задачей.

Актуальность исследования

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

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

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

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

В настоящее время объемные кристаллы широкозонных полупроводников CdSe и CdTe используются в качестве элементов инфракрасной оптики (окна, линзы, призмы), ИК поляризаторов (CdSe, CdS), электрооптических модуляторов (CdTe), преобразователей частоты (CdSe),

детекторов ионизирующего излучения (CdTe, CdZnTe). В некоторых областях применения переход от массивных монокристаллов к наноразмерным структурам может привести к миниатюризации устройств, увеличению КПД и/или к снижению стоимости в связи с получением объемных материалов из нанодисперсных порошков. С другой стороны, проявление размерных эффектов в нанокристаллах может расширить спектр возможных применений для этих соединений. В первую очередь речь идет об использовании эффектов, связанных с квантовым ограничением электронной системы кристалла и развитой удельной поверхностью (каталитические и сорбционные свойства). Однако применение полупроводниковых наноматериалов сдерживается отсутствием эффективных технологий производства нанокристаллов и контролируемого выращивания упорядоченных наноструктур.

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

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

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

Цели и задачи работы

Целью настоящей работы было разработать основы технологии получения объемных материалов на основе нанокристаллов $A^{II}B^{VI}$. В работе ставились следующие задачи:

- разработать режимы получения нанопорошка $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$)
- изготовить объемные (керамические) материалы прессованием нанокристаллических порошков $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$);

- исследовать влияние термообработки на микроструктуру, фазовый состав, оптические и механические свойства керамик CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$) и проанализировать режимы изготовления керамических материалов CdTe и $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ с целью изготовления объемных материалов с заданными свойствами путем прессования нанокристаллических порошков (CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$));
- разработать основы технологии получения объемных материалов с необходимыми свойствами и структурой путем прессования нанокристаллических порошков (CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$)) на основе результатов анализа исследования свойств полученных керамик);
- изучить особенности получения нанотрубок ZnS, армированных углеродом, и наностержней CdSe;
- изготовить из объемных материалов CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$) опытные образцы детекторов ионизирующих излучений, фильтров, источников испарения для получения тонких пленок.

Научная новизна работы

Впервые прямым осаждением из газовой фазы были получены наночастицы $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$). Показано влияние температур в зонах испарения и осаждения, потока гелия на состав и размер образующихся частиц. Были проведены исследования микроструктуры и фазового состава полученных нанопорошков.

Прессованием нанокристаллических порошков CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$) изготовлены новые объемные материалы CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$), выявлены особенности режимов получения керамических материалов с разным содержанием цинка. Исследован ряд свойств этих материалов.

Выявлена последовательность изменений фазового состава, происходящих в ходе прессования и изотермического отжига объемных материалов, полученных из нанопорошков CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Разработаны основы технологии получения объемных материалов CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$) и изготовлены опытные образцы детекторов ионизирующих излучений, оптических фильтров, источников испарения для изготовления тонких пленок из таких керамических материалов.

Разработан принципиально новый композитный материал – нанотрубки сульфида цинка диаметром 50-500 нм, армированные углеродными нановолокнами (УНВ) диаметром 20-50 нм.

Предложен новый способ получения наностержней селенида кадмия сублимацией под высоким давлением.

Практическая значимость работы

Материалы, полученные и исследованные в этой работе, имеют важное практическое значение и могут найти применение в лазерной и ИК оптике, при изготовлении детекторов ионизирующих излучений, в качестве мишеней (источников испарения) при изготовлении тонких пленок.

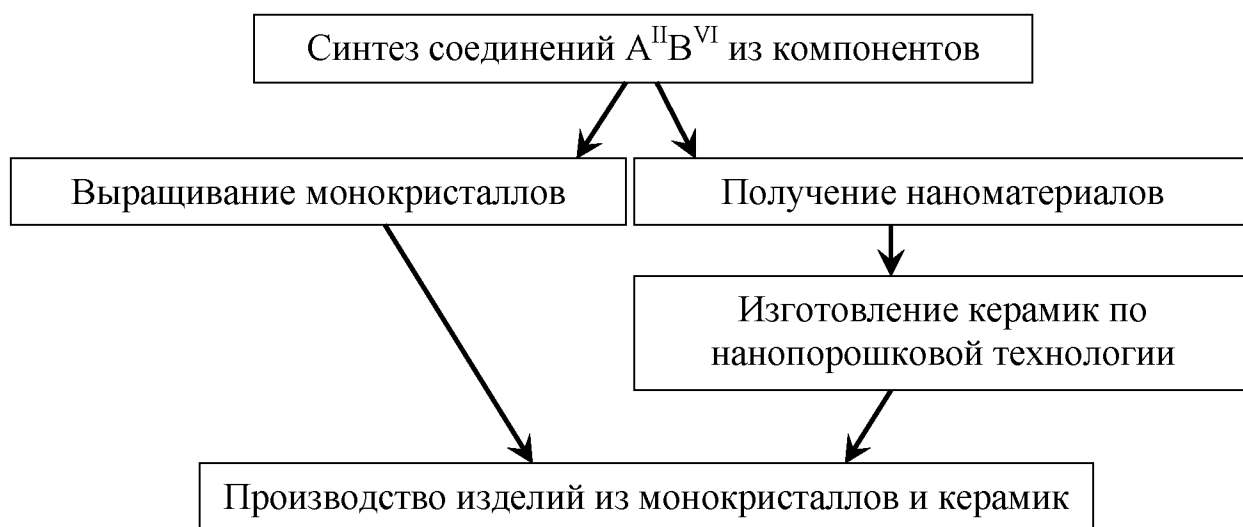
Конкретно практическая ценность работы заключается в следующем:

- Разработан и запатентован способ получения нанопорошка $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0 - 0,2$) (патент РФ №2307785 "Способ получения нанопорошка теллурида цинка-кадмия с составом $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ ") с размером частиц 7-10 нм прямым осаждением из газовой фазы в потоке гелия в горизонтальном реакторе с источником испарения.
- Разработан и запатентован способ получения объемных материалов (ОМ) из нанокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$) прессованием при комнатной температуре (патент РФ №2318928 "Способ получения объемного теллурида цинка-кадмия холодным прессованием"). Керамические материалы имеют плотность 5,48 г/см³ для CdTe, что составляет 98% расчетной плотности, и 5,65 г/см³ для $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$, что составляет 97% расчетной плотности. Средний размер зерен керамического материала из CdTe составляет 8 мкм, распределение зерен по размерам однородное, а керамика $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ состоит преимущественно из зерен размерами 5 и 20 мкм. Выявлено, что

механическими свойствами и размером зерен полученных керамических материалов можно управлять, меняя условия прессования, подвергая их термообработке.

- Опытные образцы объемных материалов CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$) обладают высоким удельным электрическим сопротивлением (до 10^{10} Ом×см) и высоким светопропусканием (не ниже 55 %/см в диапазоне длин волн от 5 до 25 мкм), что делает эти материалы перспективными для применения в ИК-технике и детекторах ионизирующих излучений.

На базе разработок и исследований, проведенных и изложенных в диссертации, спланировано комплексное производство халькогенидов металлов, которое должно включать следующие стадии:



Результаты исследований, проведенных в этой диссертационной работе, поддержаны программами фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН "Новые материалы и структуры" (2005-2008) и "Физика новых материалов и структур" (2009-2011), проектами РФФИ, Федеральной целевой научно-технической программой "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002-2006 годы", Федеральной целевой программой "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы".

Апробация результатов исследования

Результаты проведенных исследований доложены на 11 конференциях:

1. Тимонина А.В. Объемные материалы из CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$, полученные по нанопорошковой технологии, предназначенные для применения в оптике ИК диапазона. Школа молодых ученых «Нанозфизика и нанозлектроника - 2008», приглашенный стендовый доклад
2. Колесников Н. Н., Борисенко Е.Б., Борисенко Д.Н., Гартман В.К., Тимонина А.В.. Перспективные керамические материалы из нанопорошков широкозонных полупроводников для создания детекторов ионизирующих излучений. Материалы международного форума «Инновационные технологии и системы», 26-30 сентября 2006 г., Минск, с. 147-149.
3. Баженов А.В., Фурсова Т.Н., Колесников Н.Н., Борисенко Д.Н., Тимонина А.В., Туранов А.Н., Баулин В.Е., Долганов П.В., Аронин А.С., Осипьян Ю.А. Электронные и колебательные спектры геля из одностенных углеродных нанотрубок в ионной жидкости. Труды 9-го международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов (Order, disorder and properties of oxides)», 19-23 сентября, п. Лоо, с. 176-179.
4. Колесников Н.Н., Борисенко Е.Б., Борисенко Д.Н., Кведер В.В., Гартман В.К., Тимонина А.В. Керамические материалы из нанокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Deformation and fracture of materials – DFM2006, Moscow, 2006, v. 1, с. 394-397.
5. Колесников Н. Н., Борисенко Е.Б., Борисенко Д.Н., Кведер В.В., Тимонина А.В., Гнесин Б.А.. Влияние условий деформации и отжига на микроструктуру керамики $Cd_{1-x}Zn_xTe$, изготовленной из нанопорошка. Сб. материалов XVII Петербургских чтений по проблемам прочности, 2007, часть 2, с. 84-86.
6. Kolesnikov N.N., Borisenko E.B., Kveder V.V., Borisenko D.N., Timonina A.V., Lysikov A.S.. The effect of annealing on microstructure and phase composition of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ceramic material made of nanopowder. Abstracts of the

Second Int. Conf. "Deformation and fracture of materials and nanomaterials – DFMN2007", p. 233.

7. Фоменко Л.С., Лубенец С.В., Борисенко Е.Б., Тимонина А.В., Колесников Н.Н.. Микромеханические свойства керамики CdTe. Конференция НАНСИС-2007, Киев 2007, с. 4.

8. Колесников Н.Н., Борисенко Е.Б., Борисенко Д.Н., Тимонина А.В., Кведер В.В., "Выращивание трубок сульфида цинка, армированных углеродными волокнами", Труды VII Международной Российско-Казахстанско-Японской Научной Конференции "Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов, Волгоград 2009", под ред. Л.В. Кожитова, Москва:МГИУ (2009), с. 241-243.

9. Тимонина А.В., Колесников Н.Н., Борисенко Е.Б., Борисенко Д.Н. «Новые керамические материалы на основе нанопорошков соединений АІІВVI для оптики, оптоэлектроники и детекторов ионизирующих излучений», Сборник тезисов докладов участников Второго международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, Москва 2009, с.463.

10. Тимонина А.В. Нанопорошковая технология CdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe; применение керамик CdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe. Сборник статей VI Российской ежегодной конференции молодых ученых и аспирантов, 17-19 ноября 2009, Москва: Интерконтакт Наука, 2009,с.256-259.

11. Колесников Н. Н., Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, А. В. Тимонина, "Керамические материалы на основе соединений АІІВVI для оптических применений" // Труды VIII Международной Конференции "Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов" Алматы, 9-10 июня 2011 г., с. 413-420.

Материалы представленные в данной работе были отмечены:

- медалью на VII международном форуме ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ XXI ВЕКА (Москва, "Экспоцентр", 24-27 апреля 2006 г.) за творческий вклад в

разработку нанопорошковой технологии получения объемных материалов на основе II-VI соединений;

- дипломом на IX Московском международном салоне инноваций и инвестиций (Москва, ВВЦ, 2009) за разработку "нанотрубки сульфида цинка, армированные углеродными нановолокнами";

- дипломом в номинации "100 лучших изобретений России" (Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам, 2009) за способ получения наностержней селенида кадмия (патент РФ №2334836) и способ получения наночастиц галлия (патент РФ №2336371);

- дипломом участника второго международного конкурса молодых ученых в области нанотехнологий (в рамках "Роснанотех 2009") за работу "Новые керамические материалы на основе нанопорошков соединений $A^{II}B^{VI}$ для оптики, оптоэлектроники и детекторов ионизирующих излучений";

- почетным знаком серебряная статуэтка «Святой Георгий» (в рамках 11-го международного форума «Высокие технологии XXI века») конкурса «Высокие технологии – основа модернизации экономики и развития промышленности» за проект «Наноматериалы на основе халькогенидов металлов для инфракрасной техники, оптоэлектроники и детекторов ионизирующих излучений».

Объем и структура диссертации

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований, кратко изложено содержание диссертации.

В литературном обзоре обобщены и проанализированы данные по синтезу, анализу состава и свойствам нанокристаллов полупроводниковых соединений и керамик, полученных к настоящему времени. Изложены результаты исследований нанокристаллов соединений $A^{II}B^{VI}$ методами оптической спектроскопии, рентгеновской дифракции. Рассмотрены электрические и оптические характеристики этих соединений.

Во второй главе описаны оборудование и методики получения нанокристаллов соединений $A^{II}B^{VI}$ и керамик из них, описываются

технологические схемы производства объемных материалов из нанопорошков.

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

В четвертой главе рассмотрены перспективы практического применения объемных материалов, полученных прессованием нанопорошков CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

В заключении приведены основные результаты и сформулированы общие выводы.

Список литературы содержит 111 наименований.

Основные материалы диссертации опубликованы в 5 статьях, 1 монографии, а также в тезисах 11 докладов на конференциях. По результатам работы получено 4 патента РФ на изобретения.

Глава 1. Обзор литературы, постановка задачи диссертационной работы

1.1. Основные свойства II-VI соединений

К настоящему времени известны многие свойства материалов $A^{II}B^{VI}$. В первую очередь, высокий коэффициент пропускания света в видимом и инфракрасном диапазоне, хорошие тепловые и механические характеристики (низкий коэффициент теплового расширения, высокая прочность и твердость, низкий коэффициент теплопроводности) этих материалов (табл.1), которые и определяют области применения соединений II-VI (рис.1).

Исследуются как кристаллы, так и наночастицы, нанотрубки, нановолокна соединений $A^{II}B^{VI}$. Однако практически нет работ, посвященных получению и исследованию объемных материалов, полученных из нанопорошков халькогенидов. Очень скудны данные о свойствах керамических материалов на основе порошков этих соединений.

Оптические среды на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ интересны тем, что сочетают в себе широкий диапазон прозрачности и высокие термомеханические и физико-химические характеристики. Совокупность таких параметров открывает перспективы их применения при создании приборов полупроводниковой электроники и ИК-техники, в первую очередь в ИК оптике и для детекторов ионизирующих излучений.

Важными характеристиками детектора являются чувствительность и разрешение, о которых можно судить по энергетическому отклику.

При конструировании детекторов приходится идти на компромисс между чувствительностью и энергетическим разрешением. Лучшее разрешение наблюдается в Si и Ge диодных детекторах, если они криогенно охлаждены для уменьшения тока утечки и электронного шума. Потребность в охлаждении является их самым главным недостатком. Самая высокая чувствительность наблюдается в сцинтилляторах.

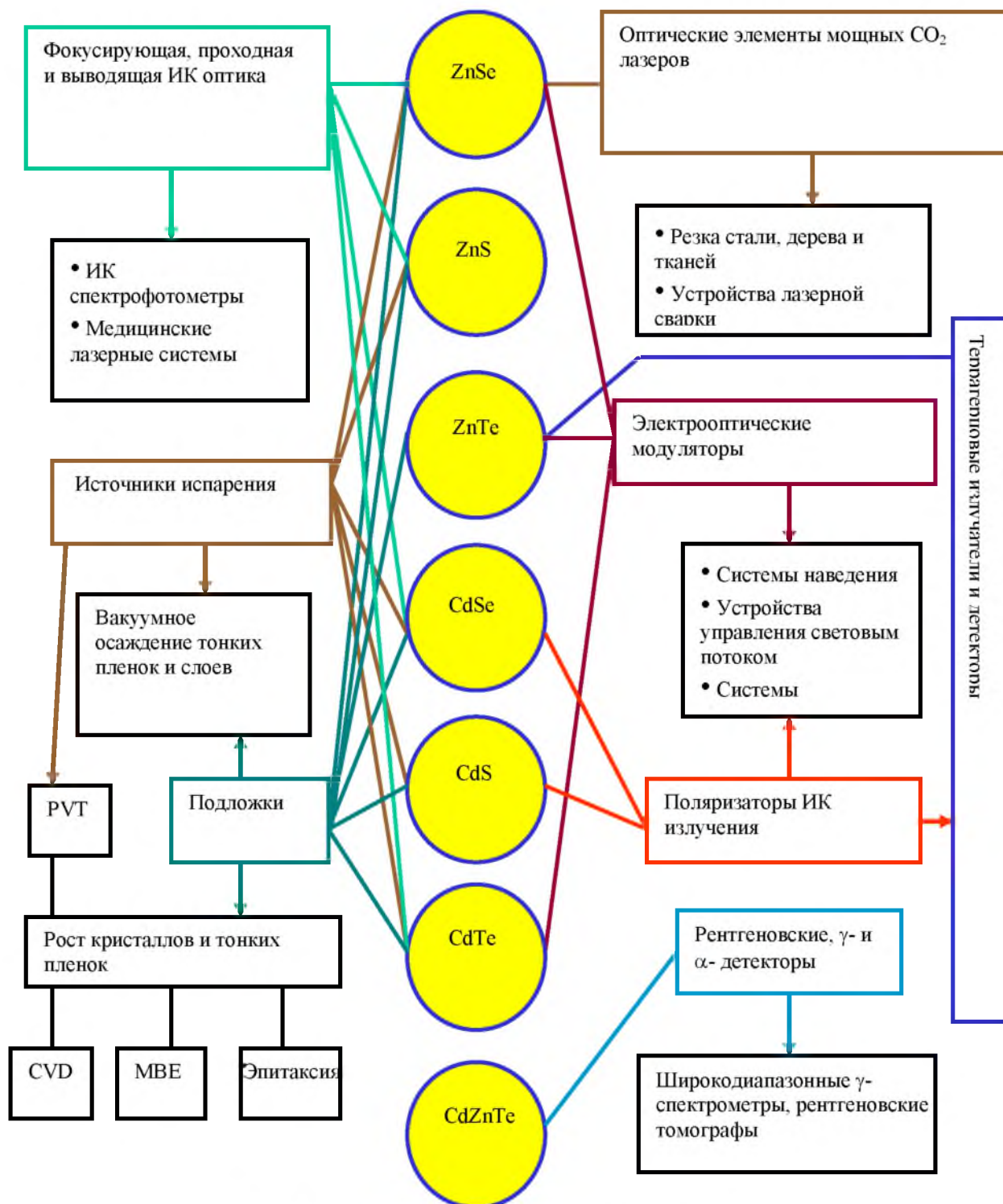


Рис.1 Области применения материалов соединений A^{II}B^{VI}

Тем не менее, существуют приложения, в которых требуются детекторы, работающие без охлаждения. В этом случае лучшим вариантом будет детектор с шириной запрещенной зоны много больше, чем в случае Si (1.11 эВ) и Ge (0.66 эВ). Ток утечки экспоненциально уменьшается с шириной запрещенной зоны, которая, например, для Cd_{1-x}Zn_xTe (x=0÷0,2)

составляет 1,45-1,6 эВ. Также детектор должен быть изготовлен из материала, имеющего достаточно высокий атомный вес, т.к. сечение фотоэффекта увеличивается как Z^5 , а коэффициент затухания пропорционален плотности.

Этим критериям удовлетворяют детекторы из CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$). Тем не менее, хотя такие устройства и превосходят Si и Ge по коэффициенту ослабления и обеспечивают меньший ток утечки, они имеют довольно много недостатков, главными из которых является наличие высокой плотности дефектов, которые влияют на транспортные свойства материала (они гораздо ниже, чем у Si и Ge из-за обилия ловушек). Из-за этого размеры детекторов ограничены и даже при небольших размерах наблюдаются значительные спектроскопические нарушения.

Но, несмотря на все недостатки, детекторы, основанные на полупроводниковых соединениях $A^{II}B^{VI}$, являются лучшим решением для широкого круга задач.

Таблица 1. Некоторые физические характеристики материалов соединений $A^{II}B^{VI}$

$A^{II}B^{VI}$	ZnSe	ZnS	ZnTe	CdSe	CdS	CdTe
Структура	$F\bar{4}3m$ [19]	$F\bar{4}3m$ [19]	$F\bar{4}3m$ [19]	$P6_3mc$ [19]	$P6_3mc$ [19]	$F\bar{4}3m$ [19]
Плотность, г/см ³	5.264 [19]	4.08 [19]	5.633 [19]	5.81 [19]	4.825 [19]	5.85 [19]
Ширина запрещенной зоны E_g , эВ	2,67 [17,18] при 293 К	3,68 [17] при 295 К	2,25 [17,18] при 300 К	1,705 при 293 К	2,42 при 300 К	1,45 при 300 К
Удельное сопротивление, Ом·см	$10 \cdot 10^{12}$ [19]	$300 \cdot 10^{12}$ [19]	$100 \cdot 10^8$ [19]	$1 \cdot 10^{11}$ [19]	$1 \cdot 10^{11}$ [19]	$10 \cdot 10^9$ [19]
Максимальное светопропускание ($\lambda=2,5-15$ мкм), %/см	≥ 70.5 [19]	≥ 71 ($\lambda=7-$ 12 мкм) [19]	≥ 60 [19]	≥ 71 [19]	≥ 74 [19]	≥ 66 [19]
Минимальный коэффициент поглощения света ($\lambda=10,6$ мкм), см ⁻¹ (включая поглощение на поверхности)	$(1-2) \cdot 10^{-3}$ [19]	< 0.1 [19]	< 0.01 [19]	≤ 0.0015 [19]	< 0.006 [19]	≤ 0.003 [19]
Порог пробоя ($\lambda=10,6$ мкм), кВт/см ²	> 100 [19]	> 100 [19]	> 80 [19]	> 120 [19]	> 80 [19]	> 80 [19]

Коэффициент преломления света n ($\lambda=10,6$ мкм)	2.4 [19]	2.4 [19]	2.7 [19]	2.4 [19]	2.2 [19]	2.69 [19]
Электрооптический коэффициент, м/В	$r_{41}=2.2 \cdot 10^{-12}$ [19]	$r_{41}=2.0 \cdot 10^{-12}$ [19]	$r_{41}=3,9 \cdot 10^{-12}$ [19]			$r_{41}=6.8 \cdot 10^{-12}$ [19]
Температура плавления $T_{пл}$, К	1798	2038	1580	1513	1678	1365

1.2. Методы синтеза и выращивания кристаллов $A^{II}B^{VI}$

На настоящий момент существует множество методов синтеза и выращивания кристаллов соединений $A^{II}B^{VI}$. Ниже описаны наиболее часто используемые.

1.2.1. Выращивание кристаллов и пленок из раствора в расплаве.

Широко распространенная группа методов, имеющих различные методические особенности и требования к аппаратуре, позволяет выращивать эпитаксией из раствора в расплаве пленки (слои) $A^{II}B^{VI}$ на подложки из различных материалов. Использование температур ниже точек плавления соединений является достоинством этих методов. В качестве растворителей применяются расплавы соединений $A^{II}B^{VI}$, Ga, In, Sn, Bi или их галогидов; KCl, CdI₂, CdCl₂, ZnCl₂, Te, In-Zn, Cd, Se, As. Основным недостатком способа является значительное содержание примесей растворителя в кристаллах и небольшие размеры получаемых кристаллов.

1.2.2. Метод транспортной химической реакции.

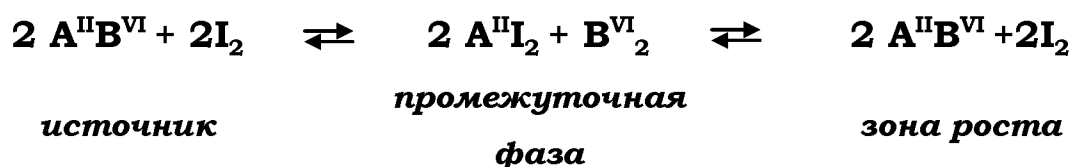
Выращивание кристаллов $A^{II}B^{VI}$ методом химической транспортной реакции (ХТР) аппаратно является наиболее простым. Метод основан на переносе вещества из зоны загрузки (источника) в зону роста за счет реакции транспортирующего агента с веществом исходного материала, образования легколетучего промежуточного соединения и разложения его с образованием кристалла в зоне роста. Процесс может быть организован в замкнутой (запаянная ампула), квазизамкнутой (тигель с крышкой) или открытой (проточный реактор) системе.

Первый способ применяется для изготовления объемных кристаллов, второй и третий – эпитаксиальных слоев. Поиски оптимальной технологии выращивания в каждом конкретном случае заключается в подборе температур источника и зоны роста, или расчете их по термодинамическим

данным, если известны все промежуточные фазы, а также в выборе оптимальной концентрации транспортирующего вещества, обеспечивающую необходимую скорость роста.

Кристаллы $A^{II}B^{VI}$ впервые были изготовлены этим методом (в запаянной ампуле) в 1969 г. [20].

В качестве транспортирующего вещества был использован йод, который с тех пор остается самым распространенным агентом.



Температура источника, как правило, 1073-1473 К, разность температур источника и подложки (затравки) ≈ 100 К.

Этим методом объемные кристаллы могут быть получены осаждением на стенки ампулы в зоне роста или на подложку. Достоинство метода – применение температур ниже точек плавления. Проведение процесса ХТР возможно при температурах, ниже температур структурного перехода (1698 К для ZnSe, 1293 К для ZnS), что позволяет изготавливать структурно-совершенные монокристаллы.

К недостаткам метода ХТР следует отнести большую длительность процесса (2-3 недели), что связано с низкими скоростями роста, а также обилие примесей и небольшие размеры получаемых кристаллов (15×30 мм). Сложность представляет и интерпретация механизмов роста.

1.2.3. Парофазные методы

Изготовление кристаллов $A^{II}B^{VI}$ через реакцию в газовой фазе может быть реализовано в замкнутой и открытой системах; в вакууме или инертной среде; со спонтанным зарождением или ростом на затравку. Конструктивно отличаются методы получения объемных кристаллов и эпитаксиальных

слоев. Эти методы позволяют выращивать как бинарные соединения $A^{II}B^{VI}$, так и многокомпонентные кристаллы на их основе.

Метод Пайпера-Полиша [21], представляет собой пересублимацию шихты в вакуумированной ампуле, помещенной в градиент температуры. Этот метод позволяет изготавливать наиболее чистые и структурно-совершенные объемные кристаллы. Сублимация в вакууме – метод для выращивания эпитаксиальных слоев, применим, например, для получения покрытий из соединений $A^{II}B^{VI}$ на ИК-оптике.

Сюда же следует отнести и способы производства кристаллов $A^{II}B^{VI}$ синтезом из газовой фазы, когда в качестве источников используются чистые компоненты.

Основным недостатком этих методов является получение кристаллов малого размера.

1.2.4 Методы получения объемных кристаллов $A^{II}B^{VI}$ из расплава.

Крупногабаритные кристаллы на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ выращивают несколькими способами: зонной плавкой, методом вертикальной зоной плавки под давлением инертного газа (HPVZM), методом Бриджмена высокого давления (HPVB).

Метод зонной плавки.

Для получения кристаллов очищенных от примесей применяют горизонтальную и вертикальную зонную плавку. Остаточное содержание примесей в очищенном таким способом материале составляет не более 10^{-4} % масс.

Принципиальная схема зонной плавки показана на рисунке 2.

Зонная плавка применяется для производства особо чистых кристаллов элементов и соединений, используемых в производстве полупроводниковых приборов.

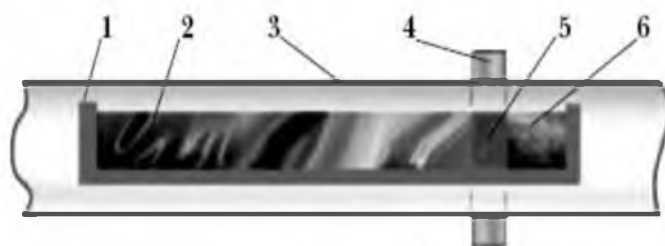


Рис. 2 Схема горизонтальной зонной плавки: 1 –контейнер-лодочка; 2 – слиток соединения; 3 – кварцевая труба; 4 – нагреватель сопротивления; 5 – расплавленная зона; 6 – зона кристаллизации

Исследования показывают, что качественные кристаллы халькогенидов кадмия и цинка и твердых растворов на их основе, были получены методом вертикальной зонной плавки.

Данный метод также имеет свои преимущества и недостатки. Общая схема метода проста, не требует применения автоклавов высокого давления, исключает загрязнение извне. Нестабильность системы “расплав-ампула” и возможность расстекловывания кварца не позволяют изготавливать кристаллы достаточно крупных размеров (диаметр, длина). Помимо этого высокие давления паров чистых Zn, Cd, S, Se и Te элементов при температурах плавления $A^{II}B^{VI}$ могут вызвать разрыв ампулы при оттеснении избыточного компонента фронтом кристаллизации, что не допускает больших отклонений состава исходной загрузки от стехиометрии.

Поэтому наибольшее распространение получил способ зонной плавки под избыточным давлением инертного газа, обычно аргона. При этом используются открытые или квазизамкнутые (тигель с крышкой) графитовые контейнеры. Для предотвращения потерь на испарение в камере роста создается высокое давление аргона 1-10 МПа.

В настоящее время разработаны различные модификации так называемых компрессионных печей для выращивания кристаллов $A^{II}B^{VI}$ в виде цилиндрических слитков или в виде прямоугольных пластин.

Метод Бриджмена.

Кристаллы CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$, выращенные по методу Бриджмена под давлением используются для производства полупроводниковых детекторов. Этот метод требует поддержания высоких температур и давлений.

Известен другой метод Бриджмена - низкого давления (LPB). При выращивании этим методом кристаллов CdTe в твердой фазе избыток кадмия или теллура кристаллизуется в холодной части ампулы.

Процедура роста начинается с расплавления отдельных Cd и Te затравок в водородной атмосфере, для очистки от кислорода. После чего компоненты приводятся в контакт при нагреве до тех пор, пока не образуется CdTe или $Cd_{1-x}Zn_xTe$ в присутствии цинка. Синтезированные химические соединения нагревают выше температуры плавления, и рост кристалла начинается после периода гомогенизации. Качественные кристаллы вырастают при условии, что холодный конец ампулы находится при температуре на 300 градусов ниже температуры плавления. Выращенный кристалл медленно охлаждают, чтобы избежать внутренних напряжений и повреждений, связанных с градиентом температуры вдоль кристалла. Качественный кристалл удаётся сохранить, если в процессе охлаждения разница температур между кристаллом и холодным концом ампулы остаётся постоянной. Избыток Cd кристаллизуется в холодной части ампулы.

Наиболее распространенной техникой роста является метод Бриджмена высокого давления, но в ряде случаев вертикальная зонная плавка оказывается более эффективной [22].

1.3. Методы получения порошков соединений $A^{II}B^{VI}$ и керамики на их основе.

В связи с развитием таких областей науки и техники как оптика, полупроводниковая электроника, развиваются новые технологии полупроводникового приборостроения, которые требуют, в свою очередь,

развития новых способов и методов изготовления новых материалов. Среди них особое место занимает порошковая технологическая схема получения объемных материалов. В связи с этим возник интерес к разработке технологий производства нанопорошков полупроводников $A^{II}B^{VI}$, поскольку эти материалы широко используются в приборах инфракрасной техники, акусто- и оптоэлектроники.

Исследования показывают, что при уменьшении размера зерна до уровня ниже 10 нм заметно изменяются оптические спектры излучения и поглощения, ширина запрещенной зоны, температура плавления и давление фазового перехода первого рода. Указанные параметры делают эти материалы перспективными для создания нового поколения катализаторов, лазеров нанометровых размеров, миниатюрных счетчиков ионизирующего излучения.

Разработка методов и изучение процессов роста кристаллов соединений $A^{II}B^{VI}$ не теряют своей актуальности, несмотря на то, что исследования в этой области начаты еще в середине XX века.

Так в 1962 году R.T. Lynch [23] сообщил о получении монокристаллов теллурида кадмия смешиванием паров Cd и Te в реакционной зоне при температуре ~ 1073 К в токе водорода, и перекристаллизацией CdTe в градиентном поле температур 1123 К \rightarrow 1108 К в атмосфере водорода. В первом случае, кристаллы размером 1-1,5 мм с гексагональной структурой вюртцита получались только при температурах ниже 1073 К. Во втором случае, монокристаллы CdTe (3-5мм) выросли со скоростью $0,01$ мг·час⁻¹ при температуре 1108 К и имели кубическую решетку сфалерита. В работе [24] исследовали возможность получения монокристаллов CdTe из паровой фазы методом сублимации и перекристаллизации CdTe в градиентном поле температур. Автором отмечено, что наиболее важным фактором, определяющим рост кристаллов этим методом, является скорость испарения порошка CdTe, которая есть функция температуры, размера частиц и скорости потока буферного газа. Скорость испарения (v) теллурида кадмия

измеряли при температурах 973-1273 К и при скорости потока азота 300 мл·мин⁻¹. В результате проведенных экспериментов обнаружено, что v обратно пропорциональна суммарной площади порошка CdTe в степени $3/4$, а теплота сублимации равна 200 кДж·моль⁻¹. Выращивание кристаллов проводили в кварцевом реакторе при температурах испарения 1073-1223 К и скорости потока N₂ равной 100 мл·мин⁻¹. Объемные кристаллы вырастали на внутренней поверхности кварцевой трубы в более холодных областях тепловой зоны по ходу течения буферного газа.

Попытки изготовить малые частицы соединений A^{II}B^{VI} предпринимались начиная с 60-х годов XX века. Однако прямым осаждением из пара удавалось получить частицы CdS размерами не меньше 0.5-1 мкм [25-28]. В результате частицы имели формы конуса, игл, лент или пластинок и осаждались в гексагональной фазе.

Образование гексагональных ZnSe, CdS и CdSe при кристаллизации из газового потока изучал со своими коллегами М.П. Кулаков [29, 30]. В работе [29] для получения селенида цинка применяли кварцевый трубчатый реактор внутренним диаметром 50 мм, длиной 150 мм, который был установлен в трехзонную печь с отдельным регулированием зон. В низкотемпературных зонах располагали лодочки с Zn (1053-1243 К) и Se (878-1021 К), а в высокотемпературной (1473-1643 К) происходила реакция. Транспорт паров компонентов осуществляли аргоном со скоростью 60 мл·мин⁻¹. Изготовленные кристаллы высокотемпературной фазы ZnSe имели различную степень гексагональности γ : от вюртцита с $\gamma=1$ до микродвойникованных кристаллов с $\gamma=0,01-0,1$. Кристаллизация из пара во всех случаях приводила к получению метастабильного ZnSe со структурой вюртцита, который затем претерпевал фазовый переход в стабильную фазу сфалерит.

Нанопроволоки ZnO диаметром 80-150 нм и длиной 2,5-4,0 мкм были выращены на кремниевой подложке (100) p - типа, покрытой тонким слоем меди толщиной порядка 150 Å [31]. Смесь порошков углерода и ZnO вместе с

подложкой помещали в кварцевом контейнере в печь при температуре 1123-1203 К в атмосфере аргона (чистотой 99,998 %). Процесс роста был описан по типу пар-жидкость-кристалл (ПЖК).

Сублимационный метод широко применяли для изготовления нанокристаллов широкозонных полупроводников во многих работах. Например, X.C. Wu и Y.R. Tao [32] получили нанопроволоки CdS осаждением из пара. Загрузку исходного порошка сульфида кадмия помещали в алундовый тигель и прокачивали при температуре 1273 К в течение 1 часа в потоке аргона со скоростью 40 мл·мин⁻¹. В результате на внутренней стороне стенок тигля получали продукт желтого цвета, состоящий из нанопроволок с двумя типами кристаллической решетки. Нанопроволоки с гексагональной структурой имели диаметр 50 нм и длину до нескольких микрон, с кубической структурой – диаметр 100 нм и длину десятки микрон. Авторы описывают образование нанопроволок по механизму ПЖК.

Каталитический рост и фотолюминесцентные свойства нанопроволок сульфида цинка исследовали в работе [33]. Синтез представлял собой термическое испарение порошка ZnS с последующим осаждением на кремниевую подложку, покрытую слоем золота толщиной около 40 нм. Кремниевую пластину предварительно очищали в водном растворе смеси 30 % H₂O₂ и 20 % H₂SO₄ с последующей промывкой в деионизованной воде. Выращивание нанопроволок осуществляли при температуре 1173 К в потоке аргона в течение 2 часов. После охлаждения системы на кремниевой подложке был обнаружена пористая структура, состоящая из нанопроволок сульфида цинка. Рентгеновская дифрактометрия показала, что нанокристаллы имели гексагональную структуру вюртцита с параметрами решетки: $a=3,825 \text{ \AA}$ и $c=6,270 \text{ \AA}$. Диаметр нанопроволок варьировался в диапазоне 30-60 нм, длина достигала нескольких десятков микрон. На кончиках отдельных нанотрубок найдены частицы диаметром до 100-200 нм, состав которых по данным рентгеновского микроанализа представлял собой

смесь Au, Zn и S. Эти данные говорят в пользу ПЖК механизма образования нанопроволок. Фотолюминесценция при комнатной температуре показала наличие двух полос с максимумами при 450 нм и 520 нм. Первый пик был приписан к поверхностным состояниям, второй авторы объяснили наличием сплава Au-Zn-S.

Аналогичный процесс синтеза ультратонких нановолокон сульфида цинка описан в работе X.M. Meng et al. [34]. Полученные наноструктуры диаметром 10-20 нм и длиной несколько микрометров имели кубическую структуру сфалерита. Эксперименты проводили в кварцевом реакторе диаметром 42 мм и длиной 80 мм. В качестве подложки использовали кремниевые пластины размером 40×10 мм. На поверхность кремния напыляли слой золота толщиной 3 нм. Алундовый тигель с загрузкой сульфида цинка устанавливали в реакторе на расстоянии 30 мм от кремниевых подложек. Синтез проводили в проточной атмосфере смеси двух газов: аргона и 5 % водорода. Скорость потока газа была равна 50 мл·мин⁻¹. Реактор нагревали до температуры 1073 К в области тигля со скоростью 298 К·мин⁻¹ и держали при этой температуре в течение 30 мин, затем температуру повышали до 1373 К и держали в течение 3 часов. Поверхность подложек имела температуру 1123 К. В результате эксперимента, кремниевые подложки были однородно покрыты нанопроволоками и сферическими частицами сульфида цинка.

В работе H.J. Yuan et al. [35] был осуществлен синтез нанолент, нанопроволок и наночастиц ZnS простым методом термического испарения порошка сульфида цинка на пористую кремниевую подложку в присутствии золотого катализатора. Авторами обнаружено, что температура подложки и концентрация пара ZnS являлись критическими параметрами, влияющими на различную морфологию образующихся наноструктур. Сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии показали, что диаметр нанопроволок был равен 30-70 нм. На концах нанопроволок обнаружены наночастицы диаметром 100 нм, присутствие которых позволяет

интерпретировать механизм роста по типу ПЖК. Авторами показано, эмиссия на длине волны 374 нм относится к экситонной эмиссии, тогда как эмиссия при 443 нм вызвана главным образом наличием различных поверхностных состояний.

Нанопроволоки ZnSe были синтезированы термохимическим методом в атмосфере азота [36]. Графитовый тигель с порошком графита помещали в индукционную печь. Сверху ставили другой тигель с загрузкой порошка ZnSe. Азот с парами воды подавали в печь со скоростью 1,5 л·мин⁻¹. В результате реакции воды с графитом при 1873 К образовывались CO и H₂ газы, которые, в свою очередь, взаимодействовали с парами Zn и Se при 1523 К, и обеспечивали автокаталитический процесс выращивания нанопроволок по механизму ПЖК. Нанопроволоки имели средний диаметр 40 нм и длину 1 мкм с гексагональной структурой вюртцита.

Нанотрубки и нанопроволоки CdSe и CdS были также получены из растворов, содержащих поверхностно активные вещества [37]. Синтез нанопроволок CdSe осуществляли следующим образом. В 20 мл t-октил-(OCH₂CH₂)₉₋₁₀OH готовили суспензию тонкого порошка оксида кадмия в количестве 10⁻³ моль, в которую добавляли раствор NaHSe по каплям при постоянном перемешивании при 40 С в атмосфере аргона. Полученную смесь отстаивали в течение 12 часов, сливали и оставляли на 12 часов. Продукт был промыт поочередно циклогексаном, диэтиловым эфиром и затем высушен. Большая часть поверхностно активного вещества была удалена в процессе промывки. Для того чтобы изготовить нанопроволоки CdS количество поверхностно активного вещества снижали примерно в 2 раза. Образцы CdSe и CdS имели гексагональную структуру вюртцита с a=4,307 Å и c=7,046 Å в случае CdSe, и с a=4,140 Å и c=6,695 Å в случае CdS. Диаметр нанопроволок CdS и CdSe был равен 30-160 нм, длина достигала 3-4 мкм.

Сферические наночастицы металлов (Ag, Au, W), полупроводников (Si, CdSe, GaN, ZnO) и керамики (WC, SiC, YBa₂Cu₃O₇) в работе [38] получали

методом лазерного испарения аэрозоля. Необходимым условием получения монодисперсного распределения наночастиц являлось превышение порога плазменного разрушения материала. Исходные микрочастицы размером ~2 мкм подвели в фокальную область испарения в потоке аэрозоля. Согласование скорости потока аэрозоля и импульсного подвода энергии позволяло достигнуть высокой производительности процесса, которая достигала $20 \text{ г}\cdot\text{час}^{-1}$ при 4 % абсорбции лазерного излучения плотностью $20 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ в фокальной области размером $5\times 0,5 \text{ мм}$. Теоретически производительность процесса могла быть увеличена до $100 \text{ г}\cdot\text{час}^{-1}$. Достоинствами метода являются: а) чистота получаемых нанокристаллов, которая определяется только чистотой буферного газа и исходного микропорошка; б) возможность использования широкого спектра материалов (металлы, полупроводники, керамика, магнитные и немагнитные сплавы), подвергаемых лазерному испарению для изготовления нанопорошков; в) экологически чистый процесс производства.

T. Tsuzuki et al [39] исследовали возможность синтеза наноразмерных частиц сульфида цинка методом механохимической твердофазной реакции ZnCl_2 и CaS . Механическое измельчение хлорида цинка и сульфида кальция приводило к образованию частиц сульфида цинка размером 500 нм, включающих агрегаты кристаллитов диаметром 12 нм. Добавление 71 об.% CaS как разбавителя приводило к образованию отдельных 16 нм частиц ZnS .

Нанокристаллы CdSe были изготовлены с использованием синтетического метода, основанного на пиролизе органометаллических компонентов и отжиге в горячем (573-613 К) координированном растворителе [40, 41, 42]. Эта процедура позволяла получать нанокристаллы с управляемым распределением по размерам. Порошки диметил-кадмия и диметил-селена растворяли в триалкилфосфине. Затем этот раствор впрыскивали в горячий (613-633 К) оксид триоктилфосфина. В этих условиях происходило зародышеобразование и рост нанокристаллов. При температуре ~573 К молекулы триоктилфосфина адсорбировались и десорбировались с

поверхности CdSe, добавляя (или удаляя) атомы в процессе роста нанокристалла. В результате удалось изготовить кристаллы размером 2,5-3,5 нм. Спектры электролюминесценции и фотолюминесценции показали наличие сдвига полос в коротковолновую область при уменьшении размеров наночастиц. Эту зависимость авторы объясняли эффектом квантового ограничения, который обуславливает изменение ширины запрещенной зоны, обратно пропорциональное квадрату размера частицы [43].

Другой, не менее интересный способ получения нанопроволок сульфида кадмия, описан в статье J.H. Zhan et al [44]. Нанопроволоки были изготовлены в процессе термической обработки диспергированного Cd^{2+} -полиакриламида с этилендиаминовым раствором тиомочевины в замкнутой системе при 443 К в течение 4 дней. Во время процесса выращивания полиакриламидный слой толщиной 5 нм покрывает нанопроволоку и прерывает боковой рост поверхности. Таким образом, были получены протяженные монокристаллические нанопроволоки сульфида кадмия с гексагональной структурой вюртцита диаметром 40 нм и длиной несколько десятков микрон.

Известны некоторые способы изготовления наночастиц ZnTe, ZnSe, ZnS, CdS из паровой фазы [45], из жидких растворов [46].

Например, методом дугового разряда (AGEM) из паровой фазы были получены наночастицы ZnTe, ZnSe, ZnS, покрытые углеродом или оксидом кремния [45].

В методе AGEM используются два электрода, изготовленных из углерода. Один из них является источником испарения углерода. Порошки ZnTe, ZnSe, ZnS помещаются на острие второго электрода и испаряются совместно с углеродом. В конвекционном газовом потоке формируются наночастицы $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, покрытые углеродом, которые собираются в 10 см от источника испарения. Аналогично формируют наночастицы, покрытые SiO_2 . Размер синтезированных частиц составляет примерно 50 нм. Среди трех

полученных соединений кристаллическая огранка наиболее четко обнаруживается на наночастицах ZnS.

К недостаткам этого метода можно отнести низкую эффективность, техническую сложность, слишком большой размер полученных частиц, большое количество дефектов [47], невозможность отделить соединения A^{II}B^{VI} от покрывающей их пленки из углерода или оксида кремния.

Также известен метод осаждения наночастиц CdSe, изготовленных в результате химической реакции в газовой фазе. Этот метод является еще более сложным технически и требует подбора химического реагента и многократного осаждения кристаллов с использованием взбалтывания в метаноле, что делает его непривлекательным для производства нанопорошков. Еще одним недостатком этого метода является то, что после осаждения полученные частицы практически сразу коагулируют в кластеры.

Таким образом, на данный момент известно множество методов получения наночастиц соединений A^{II}B^{VI} - сублимационный метод (нанопроволоки CdS), каталитический рост (нанопроволоки ZnS), метод термического испарения порошка сульфида цинка на пористую кремниевую подложку в присутствии золотого катализатора (наноленты, нанопроволоки и наночастицы ZnS), термохимическим методом в атмосфере азота (нанопроволоки ZnSe), получение из растворов, содержащих поверхностно активные вещества (нанотрубки и нанопроволоки CdSe и CdS), метод лазерного испарения аэрозоля (сферические наночастицы CdSe, ZnO), метод механохимической твердофазной реакции (наноразмерные частицы ZnS), синтетический метод, основанный на пиролизе органометаллических компонентов и отжиге в горячем (573-613 K) координированном растворителе (нанокристаллы CdSe), метод осаждения наночастиц, полученных в результате химической реакции в газовой фазе (наночастицы CdSe), метод дугового разряда (наночастицы ZnTe, ZnSe, ZnS), метод осаждения наночастиц, полученных в результате химической реакции в газовой фазе (наночастицы CdSe). Однако частицы, полученные

перечисленными методами, либо достаточно крупны (микронные размеры), либо требуют дальнейшей обработки и очистки, так как получаются в присутствии дополнительных компонентов, либо сами механизмы получения сложны.

Форма полученных частиц не всегда близка к сферической, что ограничивает их применение при изготовлении материалов на их основе, среди которых следует особо отметить керамические материалы на основе наночастиц соединений $A^{II}B^{VI}$, способные в некоторых областях заменить традиционно применяемые кристаллические материалы.

1.3.1. Методы получения керамик на основе порошков соединений $A^{II}B^{VI}$

С развитием нанотехнологий, разрабатываются новые материалы на основе наночастиц, нанотрубок, нановолокон, которые способны заменить традиционно применяемые кристаллические материалы. Такие попытки были предприняты и в получении керамических материалов на основе порошков соединений $A^{II}B^{VI}$.

Керамика из соединений $A^{II}B^{VI}$ должна обладать стабильными физико-химическими свойствами. Изготовление такого материала - сложный и трудоемкий процесс, в котором необходимо контролировать несколько параметров, таких, как форма и размер исходных частиц порошка, наличие посторонних примесей, химический состав исходного порошка.

Поэтому для получения керамики с заданными характеристиками требуется дальнейшее развитие химических методов подготовки готовых к спеканию порошков, а также методов их прессования в керамические изделия.

Особенно интересны оптические среды на основе халькогенидов, в которых широкий диапазон прозрачности сочетается с высокими термомеханическими и физико-химическими характеристиками.

Из разработанных ранее в СССР оптических керамик, изготавливавшихся из микропорошков II-VI соединений (ZnS (KO_2), $ZnSe$

(КО4 и ПО4), CdTe (ПО6)), практическое применение в настоящее время находит только материал на основе ZnS. Это обусловлено, в основном, низкими оптическими характеристиками перечисленных керамик, а также недостаточными прочностными свойствами.

Таблица 2. Основные характеристики материала ПО4

Показатель ослабления $m(l)$, см^{-1}	$\leq 0,01 - 0,51$
Однородность по показателю ослабления $m(l)$, не более	0,3
Показатель преломления N	2,35 - 2,66

Поэтому активно ведется поиск материалов с большей твердостью, менее хрупких, с высокой термостойкостью и более широкой областью прозрачности.

Известны методы изготовления керамик из ZnSe, ZnS методом горячего изостатического прессования поликристаллов, выращенных химическим осаждением из паровой фазы. Данный метод одновременно совмещает два процесса: спекание и допрессовывание материала [48].

В целом, горячее прессование считается малопродуктивным методом, но, в некоторых случаях, оно бывает незаменимо, например, когда необходимо получить изделия с высокой плотностью из тех материалов, которые при обычном спекании не образуют плотного тела. Недостатком метода также является и ограничение возможности изготовления изделий различной формы, поскольку, исходя из технических конструкций пресс-форм, можно лишь прессовать изделия простейшей формы (обычно плоский круглый диск), которая в дальнейшем может быть изменена только путем механической обработки.

К достоинствам метода горячего прессования можно отнести уменьшение концентрации дефектов структуры поликристаллического материала за счет рекристаллизации, то есть роста зерен спекаемого порошка, из-за чего данный метод также называют методом рекристаллизационного горячего прессования. Результатом прессования

является керамика, которая обладает высокой относительной плотностью и имеет мелкозернистую структуру.

Горячее изостатическое прессование повышает плотность материала и частично предотвращает образование пор, тем самым, позволяя улучшить некоторые оптические характеристики, например, пропускание света в инфракрасном диапазоне. Однако применение высокотемпературных газостатов делает процесс сложным и дорогостоящим. Кроме того, изостатическое прессование материалов $A^{II}B^{VI}$ ведется в течение 3 часов и более, что также повышает стоимость и снижает производительность процесса. Помимо этого, соединения $A^{II}B^{VI}$ окисляются и частично разлагаются на компоненты при температурах 573 К и выше. Поэтому прессование таких материалов на воздухе при высоких температурах нецелесообразно.

Проблема получения керамических материалов, предназначенных для изготовления оптических деталей приборов, работающих в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра, остается актуальной и сегодня.

1.4. Свойства и применение нанокристаллов II-VI соединений

Физика низкоразмерных структур – наиболее динамично развивающаяся область современной физики твердого тела. Интерес к этой области связан как с принципиально новыми фундаментальными научными проблемами и физическими явлениями, так и с перспективами создания, на основе уже открытых явлений, совершенно новых квантовых устройств и систем с широкими функциональными возможностями для нанoeлектроники, измерительной техники, информационных технологий нового поколения, средств связи и т.д. Последнее десятилетие большие усилия были направлены на получение наноструктур широкозонных полупроводников. В первую очередь это оправдано с точки зрения миниатюризации электронных и оптических устройств, таких как пьезоэлектрические преобразователи,

варисторы и нанолазеры [49, 50, 51, 52]. Необычные физико-химические характеристики наночастиц обусловлены, главным образом, тремя причинами. Во-первых, размер частиц 7-10 нм сравним с радиусом экситона в полупроводниках. Это определяет их оптические, люминесцентные и химические свойства. Во-вторых, поверхностные атомы составляют значительную долю от общего числа атомов в наночастице. Например, нанокристаллы размером 5 нм имеют около 15 % атомов на поверхности, которые влияют на термодинамические характеристики твердого тела и в значительной степени определяют температуру плавления и структурные переходы в них. В-третьих, размер частиц сравним с размером молекул, (10^{-8} - 5×10^{-8} м), что, в свою очередь, влияет на кинетику химических процессов на поверхности наночастиц.

Рекомбинация оптически генерированных зарядов приводит к люминесценции. При этом наблюдается сдвиг полосы испускания в коротковолновую область с уменьшением размера нанокристалла. Детальное исследование люминесценции было проведено для соединений ZnO [53, 54, 55], ZnS [56-58], CdS [59-62] и CdSe [63, 64]. М. Gao с сотрудниками [65] предложили метод послойной сборки нанокристаллических пленок CdTe под действием электрического поля для получения элементарных ячеек светоизлучающих устройств. Два типа наночастиц теллурида кадмия размерами 2,5 нм и 3,5 нм осаждали на структурированную подложку, чередуя с поликатионом (полихлоридом диаллилдиметиламмония), образуя многослойные пленки поликатион-CdTe. Осаждение на разных подложках контролировали полярностью приложенного напряжения. В результате было изготовлено устройство с двухцветными (зеленым при ~ 550 нм и красным ~ 650 нм) светоизлучающими элементами.

В работе X. Duan et al. [66] исследовали возможность реализации электрически управляемого полупроводникового лазера на основе отдельной нанопроволоки. Оптические и электрические измерения, проведенные на монокристаллических нанопроволоках сульфида кадмия, показали, что эти

структуры могут функционировать как оптические резонаторы Фабри-Перо с периодами мод обратно пропорциональными длине нанопроволоки. Исследования методом оптической и электрической накачки выявили порог лазерной генерации, охарактеризованный оптическими модами с инструментально ограниченной длиной волны. Такие нанолазеры могут использоваться в телекоммуникационном оборудовании и технологиях хранения информации, а также в медицинской диагностике и лечебных целях.

Актуальным на сегодняшний день является исследование возможности сокращения выбросов в атмосферу парниковых газов (в частности CO_2) и создания "искусственных листьев" – материалов, способных связывать двуокись углерода в различных органических соединениях и высвобождать кислород. Суспензии нанокристаллических порошков полупроводниковых материалов в воде, а также поверхностные слои объемных образцов сульфида кадмия и сульфида цинка оказались фотокатализаторами для фоторедукции двуокиси углерода, при которой происходит фотосинтез муравьиной кислоты, формальдегида, метилового спирта и др. В работе L.G. Wang et al. [67] описаны результаты модельных исследований поведения молекул CO_2 вблизи поверхности объемных и наноразмерных частиц CdSe. Выяснилось, что на активность процессов фотокатализа влияет содержание селена вблизи поверхности. Хемосорбция молекул двуокиси углерода на поверхность CdSe происходит именно на "селеновые вакансии". При этом молекула CO_2 притягивает к себе один электрон и, десорбируясь под воздействием света, становится химически активной, что приводит к ее связыванию в более сложные органические соединения в результате реакции с ионами H^+ и OH^- . Ширина запрещенной зоны полупроводникового нанокристалла растет с уменьшением размера. Исходя из этого, было получено теоретическое значение критического диаметра наночастицы: около 3,5 нм. При таком диаметре, электроны, попавшие с примесных уровней в зону проводимости за счет термоактивации, могут свободно

перетекать на адсорбированную молекулу CO_2 , ионизируя ее, и, таким образом, повышать ее химическую активность. Последний результат говорит о том, что нанокристаллические порошки селенида кадмия, легированного индием при размерах частиц около 3-5 нм могут катализировать процесс восстановления двуокиси углерода, даже в отсутствие освещения. В итоге, получается своего рода "темновой фотосинтез", который можно использовать для нейтрализации CO_2 еще до выброса в атмосферу.

Свойства полупроводниковых наночастиц активно изучаются и показано многообразие возможных применений нанокристаллов и нанопорошков.

Однако, помимо этого, интересны перспективы изготовления и применения объемных материалов, получаемых с помощью нанотехнологий. Что касается полупроводников, этот вопрос до сих пор практически не изучен.

Среди необычных свойств объемных материалов на основе наноструктур, нужно отметить их высокую механическую твердость. Размер зерен оказывает заметное влияние на предел текучести. Этот эффект хорошо изучен на металлах, сплавах и керамике с размером зерен более 1 мкм [68, 69]. Таким образом, уменьшение размера зерен должно приводить к заметному изменению механических характеристик: с одной стороны, ожидается упрочнение материала согласно закону Холла-Петча, с другой стороны, при нанометровом размере зерен, диффузионное скольжение приобретает важную роль даже при комнатной температуре, заметно увеличивая скорость деформации. Таким образом, размер зерен влияет на прочностные свойства нанокристаллического материала неоднозначно. Необходимо также учитывать возможное увеличение коэффициента зернограничной диффузии при уменьшении размера зерен. Опубликованные данные по размерной зависимости микротвердости нанокристаллических материалов достаточно противоречивы вследствие разной структуры границ раздела [71, 72] Результаты изучения микротвердости сплавов AlMg в работе [73] показали, что при неизменном размере зерна ~ 150 нм уменьшение

степени неравновесности границ раздела, достигаемое с помощью отжига, заметно влияет на величину микротвердости. По данным электронной микроскопии последовательный отжиг сплава при 400 К приводит к релаксации границ зерен и их постепенному переходу в равновесное состояние без изменения размера нанокристаллитов. В результате наблюдалось снижение микротвердости от 1,7 до 1,4 ГПа.

Получение изделий путем формования, твердофазного спекания, горячего прессования во многом определяется пластичностью материала. Благодаря сверхпластичности достигается высокая точность размеров керамических изделий сложной формы. Сверхпластичность керамики впервые была обнаружена на поликристаллическом оксиде циркония, стабилизированном оксидом иттрия [74]. В бóльшей степени сверхпластичность проявляется при размере зерен менее 1 мкм с высокоугловыми границами при наличии межзеренной аморфной фазы [75]. В нанокристаллическом состоянии некоторые керамические материалы становятся пластически деформируемыми уже при комнатной температуре (например, оксид титана [76]).

1.5. Постановка задачи диссертационной работы

В представленном выше обзоре рассмотрены наиболее важные характеристики соединений $A^{II}B^{VI}$, которые и определяют области применения этих материалов; результаты, полученные за последние годы по выращиванию кристаллов $A^{II}B^{VI}$, синтезу и некоторым свойствам нанокристаллов соединений II-VI, получению керамик. Актуальность и перспективность этих исследований поддерживается огромным интересом к нанотехнологиям и наноматериалам. Исследованные параметры полученных наноструктур на основе широкозонных полупроводников позволяют говорить о возможности перехода, в ряде случаев, от массивных монокристаллов к керамикам. В ходе развития этих технологий произойдет

миниатюризация устройств, снизится стоимость изделий из полупроводников.

Выращивание кристаллов II-VI из расплава ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0\div 0,2$), CdTe , ZnTe , CdSe , ZnSe , CdS , ZnS) стехиометрического состава, с хорошим светопропусканием в ИК диапазоне, с высокой механической и оптической прочностью, традиционно является актуальной задачей получения оптических материалов. Низкая теплопроводность твердой и жидкой фаз, достаточно высокая упругость паров компонентов при высокой температуре, склонность к двойникованию, низкая микротвердость, хрупкость делают выращивание совершенных кристаллов достаточно трудной технологической задачей. Кроме того, при выращивании однородных кристаллов с заданными свойствами необходимо учитывать сложную форму области гомогенности соединений II-VI соединений.

Плотные керамические материалы во многом не уступают кристаллам, выращенным из расплава. Однако до настоящего времени не разработана технология, позволяющая изготавливать качественный материал этих составов с заданными характеристиками.

Керамические материалы ZnSe , ZnS полученные авторами работы [77], как и любое соединение $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, склонны к окислению и частичному разложению на компоненты при температурах 573 К и выше, что вызывает нарушение стехиометрии этих веществ. Поэтому прессование таких материалов при высоких температурах нежелательно.

Анализ отечественных и зарубежных исследований свидетельствует о высокой перспективности следующих основных направлений:

- получение нанокристаллов $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и изучение их свойств;
- изучение условий прессования нанокристаллических порошков и их свойств;

- изучение влияния термообработки на структурные, оптические и механические свойства керамических материалов, полученных прессованием нанокристаллических порошков;
- изготовление детекторов ионизирующих излучений, фильтров, источников испарения для получения тонких пленок на основе полученных объемных материалов CdTe и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0\div 0,2$)

Глава 2. Оборудование и методики получения нанокристаллов соединений $A^{II}B^{VI}$ и керамик из них

Для использования в лазерной оптике требуются материалы с высоким светопропусканием в ИК диапазоне, низким коэффициентом поглощения света и высокой оптической прочностью. Этими свойствами обладают кристаллы соединений II-VI (CdTe, ZnTe, CdSe, ZnSe, CdS, ZnS, $Cd_{1-x}Zn_xTe$, которые, в основном, выращиваются из расплава [78, 79].

Однако получение однородных кристаллов является сложной задачей из-за различия давлений насыщенных паров компонентов вблизи точки плавления и требует больших усилий и затрат на поддержание высоких давлений при росте.

Поэтому наряду с изучением и дальнейшим развитием расплавной технологии изготовления объемных кристаллов соединений $A^{II}B^{VI}$, возникают задачи получения объемных материалов другими способами.

Было разработано несколько методик, позволяющих производить нанокристаллы соединений $A^{II}B^{VI}$, пригодные для дальнейшего изготовления из них объемных материалов.

До настоящего момента получение кристаллов нанометрового размера из раствора осуществлялось путем реализации одного из двух возможных направлений либо а) необходимо было достигать сильных пересыщений, либо б) использовать поверхностно активные вещества, чтобы ингибировать рост того или иного кристаллографического направления в кристалле. В первом случае неизбежно появление большого числа структурных дефектов, во втором – усложнение технологической цепочки и загрязнение нанокристаллов примесями других элементов, а также сложность поддержания точного стехиометрического состава в процессе выращивания вследствие флуктуаций концентрации компонентов в растворе.

Нашей задачей было получение наноматериалов с заданными размерами и структурой, а также изготовление из них объемных материалов, сравнимых по своим свойствам с монокристаллами того же состава.

Объектом исследования были выбраны следующие соединения $A^{II}B^{VI}$: CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$, CdSe, ZnS.

2.1. Выращивание нанокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Первыми наночастицами, полученными в установке [80], принципиальная схема которой представлена на рисунке 3, были нанокристаллы CdTe.

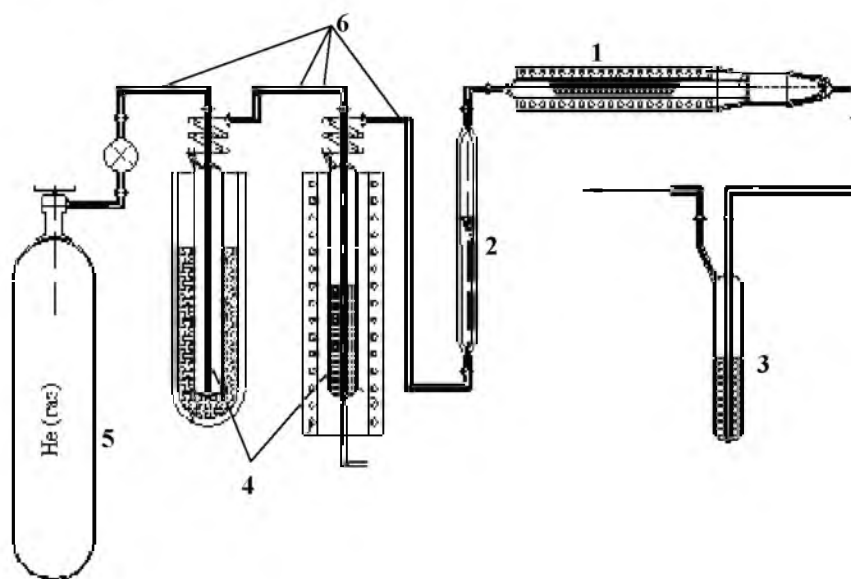


Рис.3 – Принципиальная схема установки для выращивания нанокристаллов CdTe методом прямого осаждения из пара.

Установка состоит из кварцевого реактора - 1, ротаметра - 2, барботера - 3, кварцевых ампул-ловушек - 4, баллона с гелием - 5 и соединительных шлангов - 6. Эти элементы соединены следующим образом. Между баллоном с гелием и ротаметром устанавливаются ловушка, погруженная в сосуд Дьюара с жидким азотом, проходя которую гелий освобождается от воды; и ловушка с мелким порошком меди, помещенная в вертикальную печь, проходя через которую гелий очищается от кислорода. Перед кварцевым реактором помещен ротаметр, которым регулируют скорость подачи очищенного гелия; а после него – барботер, заполненный спиртом, в котором остаются частицы унесенные гелием за пределы кварцевого реактора.

На рисунке 4 представлены фотографии нанокристаллов CdTe, полученных прямым осаждением из пара в потоке инертного газа [80], показано, что форма и размер кристаллов меняется в зависимости от температуры испарения исходного материала, например, 8-10 нм для 1023 К (рис. 4, а) и 100 нм для температуры 1263 К (рис. 4, б).

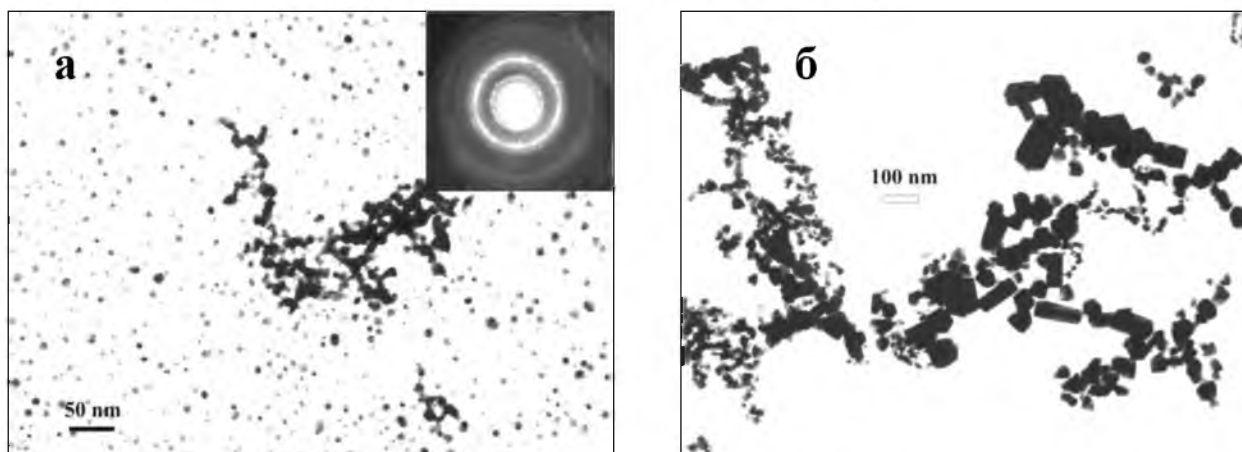


Рис.4 – Нанокристаллы CdTe, полученные методом прямого осаждения из пара при атмосферном давлении: а) – при температуре испарения $T=1023$ К; б) – при $T=1263$ К.

Таким образом, методом осаждения из паровой фазы был получен практически монодисперсный нанопорошок, состоящий из близких к сферическим наночастиц CdTe. Самым важным фактором, влияющим на процесс роста, является температура испарения. Преимуществом данного метода является то, что тонкодисперсные частицы со средним размером 7—10 нм получены непосредственно осаждением из паровой фазы, что позволяет повысить эффективность процесса и обеспечить получение нанопорошков заданного состава. При этом, в отличие от других методов, в зоне осаждения нет дополнительных, нежелательных продуктов.

Трехкомпонентные соединения $A^{II}B^{VI}$, например $Cd_{1-x}Zn_xTe$, также имеют широкую область применения, которая определяется возможностью изменения ширины запрещенной зоны в достаточно широких пределах при изменении относительной концентрации компонентов, что является существенным для изготовления детекторов ионизирующих излучений и оптических фильтров ИК диапазона. Например, изменяя концентрацию Zn,

можно получить соединение состава $Cd_{1-x}Zn_xTe$ с шириной запрещенной зоны, обеспечивающей работу детектора при комнатной температуре ($x \geq 0,1$). Известны способы выращивания трехкомпонентного $Cd_{1-x}Zn_xTe$ из расплава [79, 81]. Однако изготовить кристалл заданного однородного состава достаточно трудно из-за склонности этого соединения к диссоциации.

В связи с этим возникает вопрос о том, можно ли получить материал $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0 \div 0,2$) заданного стехиометрического состава. Опираясь на опыт изготовления нанокристаллического CdTe из паровой фазы, исследовали возможность получения таким же образом нанокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0 \div 0,2$) заданного состава.

Экспериментально были найдены условия производства нанопорошка $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ путем осаждения из газовой фазы в потоке гелия с использованием реактора с источником испарения.

Для получения состава $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ в установку, представленную на рис.3, в качестве источника испарения был помещен порошок (крошка, состоящая из частиц миллиметрового размера) $Cd_{0,5}Zn_{0,5}Te$. Процесс протекал при следующем температурном режиме: температура в зоне испарения составила 1073-1123 К, а в зоне осаждения – 813-883 К. Скорость потока гелия варьировалась от 1000 до 1500 мл/мин.

Для получения других составов Cd-Zn-Te меняли содержание Zn и Cd в источнике испарения. Было установлено, что между составами источника испарения и нанопорошка существует непропорциональная зависимость. Выбор состава источника должен обеспечить требуемый состав пара в зоне осаждения.

Таблица 3. Составы источника испарения и нанопорошка

№	Состав источника испарения	Состав нанопорошка в зоне осаждения
1	$Cd_{0,55}Zn_{0,45}Te$	$Cd_{0,98}Zn_{0,02}Te$
2	$Cd_{0,5}Zn_{0,5}Te$	$Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$
3	$Cd_{0,4}Zn_{0,6}Te$	смесь фаз $Cd_{1-x}Zn_xTe$ разных составов
4	$Cd_{0,45}Zn_{0,55}Te$	$Cd_{0,85}Zn_{0,15}Te$

Например, при использовании в качестве источника испарения $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Te}$ (строка 2 таблицы 3) состав порошка в зоне осаждения соответствует $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$.

При использовании источника с содержанием цинка до 45 % (строка 1 таблицы 3) содержание цинка в нанопорошке снижается непропорционально, образуется нанопорошок состава $\text{Cd}_{0,98}\text{Zn}_{0,02}\text{Te}$.

При увеличении содержания цинка в источнике испарения до $\text{Cd}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Te}$ (строка 3 таблицы 3) в зоне осаждения образуется смесь фаз $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ различного состава.

Таким образом, было экспериментально установлено, что для получения нанопорошка заданного состава в составе источника должен присутствовать избыток цинка по отношению к конечному составу нанопорошка.

При температурах ниже 1073 К материал источника диссоциирует, однако ZnTe практически не испаряется и в зоне осаждения образуется только нанопорошок CdTe . При температурах выше 1123 К размер частиц порошка в зоне осаждения увеличивается (до 100-300 нм и более).

Размер частиц порошка зависит и от температуры в зоне осаждения. Нанопорошок со средним размером частиц 10 нм был получен при температуре 813-883 К. При температурах ниже 813 К в зоне осаждения растут микрокристаллы с размерами от 1 до 10 мкм. При температурах выше 883 К нанопорошок не образуется, т.к. пары CdTe и ZnTe практически не реагируют в газовой фазе, а уносятся потоком гелия в коллектор за зоной осаждения, где они конденсируются отдельно.

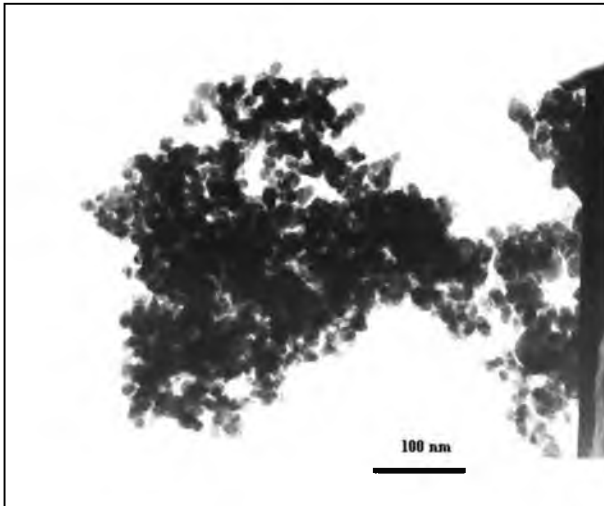


Рис. 5 – Нанокристаллы $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$, полученные методом прямого осаждения из пара при атмосферном давлении.

Скорость потока гелия выбрана экспериментально. При снижении скорости ниже 1000 мл/мин подача паров от источника в зону осаждения существенно замедляется и скорость образования нанопорошка теллурида цинка-кадмия падает и выход материала очень мал. При увеличении скорости потока выше 1500 мл/мин значительная часть паров не успевает реагировать в

зоне осаждения и уносится потоком гелия в коллектор за зоной осаждения.

Таким образом, были найдены условия получения нанокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$) и изготовлен нанопорошок $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ с размером частиц 10-12 нм [4].

2.2. Получение керамик из нанопорошков $CdTe$ и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ холодным прессованием

Попытки получить керамические материалы из порошков соединений $A^{II}B^{VI}$ предпринимались неоднократно. Единственным решением, которое можно считать относительно успешным, было изготовление керамик из микропорошков $ZnSe$ и ZnS [48]. Способ включает горячее изостатическое прессование при температурах в диапазоне 973-1323 К и давлениях 34—205 МПа кристаллов $ZnSe$ и ZnS , полученных методом химического осаждения из газовой фазы. Горячее изостатическое прессование повышает плотность материала и частично предотвращает образование пор, тем самым, позволяя улучшить некоторые оптические характеристики, например, пропускание света в инфракрасном диапазоне. К недостаткам этого способа относится высокая стоимость изготовления и эксплуатации

высокотемпературных газостатов. Кроме того, соединения $A^{II}B^{VI}$, частично разлагаются на компоненты при температурах 573 К и выше, что вызывает нарушение стехиометрии этих веществ. Поэтому прессование таких материалов при высоких температурах нежелательно, т. к. контроль химического состава усложняет процесс и повышает стоимость получения материала. Прессование соединений $A^{II}B^{VI}$ на воздухе при температурах 573 К и выше невозможно, т. к. эти вещества в таких условиях окисляются кислородом воздуха. Кроме того, изостатическое прессование материалов $A^{II}B^{VI}$ ведется в течение 3 часов и более, что также повышает стоимость и снижает производительность процесса. Помимо этого, при обработке материалов давлением при повышенных температурах могут происходить процессы динамического отпуска и рекристаллизации, что приводит к снижению механической твердости за счет роста зерен и уменьшения внутренних напряжений.

Поскольку CdTe предназначен, в частности, для использования в детекторах ионизирующих излучений, одной из его рабочих характеристик является механическая твердость, высокие значения которой важны при нанесении контактов и при закреплении изделий в обоймы (оправки).

Приступая к работе по созданию объемных материалов из порошков, мы предполагали, что уменьшение размеров зерна приведет к улучшению прочностных характеристик керамики и увеличению плотности прессованного материала.

Для получения керамического материала на основе CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$) использовались нанопорошки CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$), состоящие из частиц размером 7-10 нм, полученные методом прямого осаждения из пара, как описано выше. Из наночастиц CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$) изготавливали объемные керамические материалы прессованием на машине Instron с одним активным пуансоном. Прессование проводили при нагрузках от 20 до 600 МПа, температура варьировалась в

интервале от 300-500 К. Время выдержки под нагрузкой составляло от нескольких секунд до 30 мин.

Низкие температуры прессования являются предпочтительными, так как именно они обеспечивают наиболее простой и экономичный способ изготовления керамики. Верхний предел по температуре ограничен тенденцией материалов $A^{II}B^{VI}$ к окислению и диссоциации при температурах выше 573 К.

В результате прессования была получена керамика, плотность которой составляла от 92 до 98 % рентгеновской плотности соответствующего соединения, в зависимости от величины нагрузки и времени выдержки. Плотность определялась экспериментально методом гидростатического взвешивания.

Следует отметить, что окисление $CdTe$ и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$) при изготовлении керамических материалов не наблюдается; что контролировалось спектральным анализом на содержание TeO_2 с чувствительностью 0,01%.

Описанная схема прессования является не только простой и экономичной, но и предотвращает вероятность загрязнения полученной керамики инородными примесями, так как не требуется пластификаторов и смазки.

Экспериментально установленные отличия в параметрах процессов для $CdTe$ и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$) состоят в следующем.

Для изготовления керамики из нанопорошка $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$) требуются более низкие давления прессования, на уровне 400 МПа, чем для получения керамики из $CdTe$, где необходимое давление порядка 600-650 МПа. Помимо этого для получения керамики $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$) с плотностью 97% плотности монокристалла необходимы более короткие времена выдержки под нагрузкой: от 1 до 10 мин, в отличие от керамики $CdTe$ (10-30 мин).

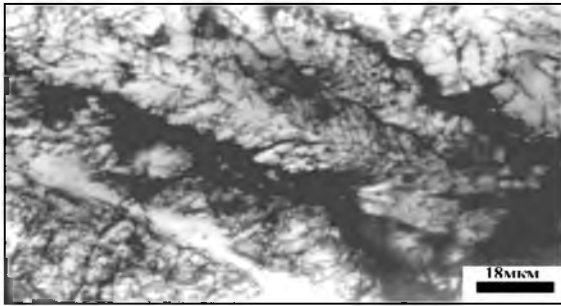


Рис. 6. Керамика CdTe, полученная при нагрузке 600 МПа, время выдержки 30 мин.

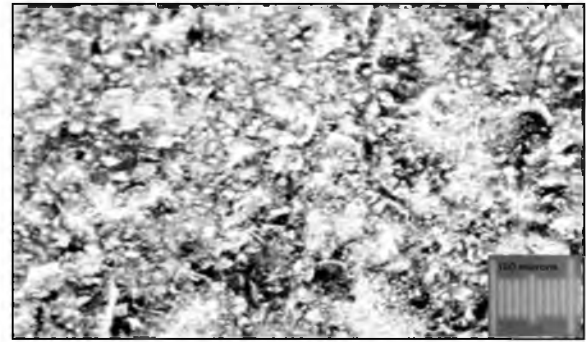


Рис. 7. Керамика Cd_{1-x}Zn_xTe, полученная холодным прессованием при нагрузке 400 МПа, время выдержки 10 мин.

Образцы керамики CdTe имеют ярко выраженную кубическую $\{100\}\langle 110\rangle$ и аксиальную $\langle 100\rangle$ текстуру (рис.8.а). Отжиг приводит к ослаблению и рассеянию текстуры, сначала исчезает кубическая компонента (рис. 8.б), а затем образец становится безтекстурным.

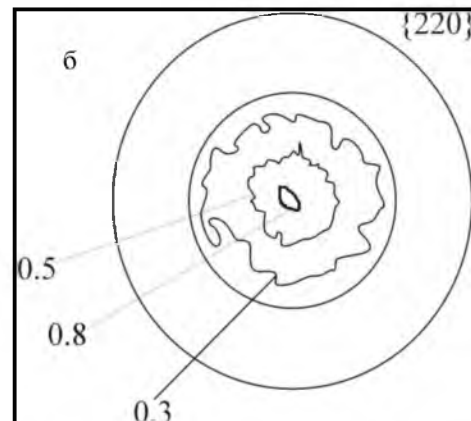
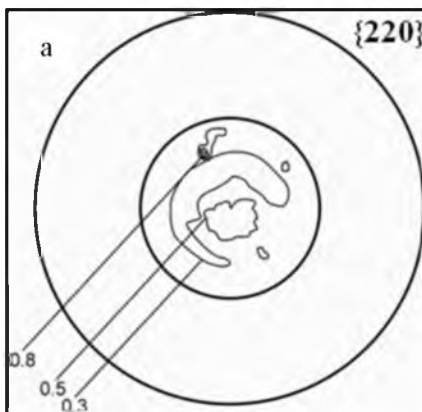


Рис.8. Полосные фигуры $\{220\}$ керамики CdTe, полученной при нагрузке 600 МПа: (а) сразу после деформации, (б) после отжига при $T = 473\text{ К}$, $t = 30\text{ мин}$

2.3. Термообработка керамик из нанопорошков CdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe.

Для исследования роста зерен и его влияния на некоторые физические свойства керамики из нанопорошков образцы были подвергнуты изотермическому отжигу.

Отжиг керамики, полученной из нанопорошков CdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe ($x=0\div 0,2$) холодным прессованием, проводили в горизонтальных

лабораторных печах в вакуумированных и герметизированных кварцевых ампулах.

Внутреннюю полость кварцевого контейнера диаметром 10-12 мм и длиной 120-140 мм травили смесью плавиковой и азотной кислот в соотношении 1:3 в течение 30 мин. Затем несколько раз промывали дистиллированной водой. После химической обработки поверхность кварца сушили на воздухе. Затем полученные образцы керамики (таблетки диаметром 10 мм и высотой 1-4 мм) помещали в кварцевый контейнер, вакуумировали до 10^{-3} мм рт. ст. и герметизировали. Подготовленную таким образом ампулу с образцами помещали в безградиентную зону трубчатой печи при $T=573-623$ К. При этой температуре выдерживали в течение 10-60 минут. Затем ампулу вынимали из печи на воздух. После остывания вскрывали контейнер и исследовали структуру и свойства отожженных образцов.

Структурные превращения, вызванные деформацией и последующим отжигом, описаны в главе 3.

2.4. Технологическая методика изготовления керамических материалов на основе нанопорошков $CdTe$ и $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

За последние годы получены интересные результаты по синтезу и некоторым свойствам наночастиц и нановолокон широкозонных полупроводников, наиболее важные из них представлены в литературном обзоре. Актуальность и перспективность этих исследований поддерживается огромным интересом к нанотехнологиям и наноматериалам.

Развитие областей науки и техники, в которых традиционно применяются материалы II-VI, в первую очередь, в лазерной оптике, ($ZnSe$, $CdSe$ и $CdTe$), для ИК поляризаторов ($CdSe$, CdS), электрооптических модуляторов ($ZnSe$, ZnS , $ZnTe$, $CdTe$), преобразователей частоты ($CdSe$), детекторов ионизирующих излучений ($CdTe$, $Cd-Zn-Te$) требуют расширения возможностей, улучшения свойств, более экономичных технологий для их изготовления. Развитие нанотехнологий способствует появлению новых

возможностей для получения материалов с высокими технологичными перспективами.

В данной работе получены и исследованы наноматериалы из некоторых соединений $A^{II}B^{VI}$ и керамики, изготовленные из нанопорошков CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$), осажденных из паровой фазы.

Получение объемных материалов на основе II-VI соединений по нанопорошковой технологии представляется перспективным, поскольку при таком, более простом, способе изготовления керамики по ряду свойств сравнимы с монокристаллами этих веществ.

В ряде случаев нанопорошковая технология изготовления объемных материалов оказывается проще и дешевле методов выращивания кристаллов.

Технологическая методика изготовления керамических материалов на основе нанопорошка CdTe.

Получение керамики на основе нанокристаллического порошка CdTe, как было описано выше, состоит из двух основных этапов: получения исходного порошка и его прессования при комнатной температуре.

Технологическая схема получения данного керамического материала включает в себя следующие процессы:

- синтез бинарного соединения CdTe из исходных компонентов Cd и Te;
- выращивание нанокристаллического порошка CdTe методом осаждения из паровой фазы;
- прессование нанопорошка при нагрузке от 20 до 600 МПа, при комнатной температуре в течение 10-30 мин;
- изотермический отжиг материала, полученного прессованием нанопорошка;
- оптическая обработка (резка, шлифовка, полировка) полученных заготовок.

Для синтеза теллурида кадмия используют навески элементарных веществ чистотой 99,99%-99,999% в стехиометрическом соотношении. Синтез соединения CdTe из элементарных веществ проводят в кварцевой ампуле с внутренним диаметром 40 мм и длиной 200 мм. Масса кварцевой ампулы ~500 г. Внутреннюю полость ампулы травят смесью плавиковой (1 часть) и азотной кислот (3 части) в течение 30 мин. Затем несколько раз промывают дистиллированной водой. После химической обработки поверхность кварца сушат на воздухе. Затем компоненты загружают в контейнеры, вакуумируют до 10^{-3} мм рт. ст. и герметизируют. Общее время, требуемое на изготовление ампулы и подготовку к синтезу, занимает 5 часов. Подготовленную таким образом ампулу с материалами помещают в безградиентную зону трубчатой печи типа СУОЛ при температуре 293 К. Затем температуру плавно повышают со скоростью $25 \text{ К}\cdot\text{ч}^{-1}$ до температуры 1423 К. Процесс нагрева занимает 46 часов. При этой температуре выдерживают в течение 4 часов. Затем температуру снижают до температуры 773 К со скоростью $25 \text{ К}\cdot\text{ч}^{-1}$. Ампулу вынимают из печи на асбестовую подушку и дают остыть до комнатной температуры. Весь процесс охлаждения занимает 26 часов. После вскрытия ампулы, полученное соединение дробят в агатовой ступке или шаровой мельнице и изготовленную крошку, состоящую из частиц миллиметровых размеров, загружают в кварцевую лодочку, которую помещают в кварцевый реактор для получения нанокристаллов теллурида кадмия с размером частиц 8-10 нм.

Получение нанопорошка теллурида кадмия проводят в горизонтальном кварцевом реакторе путем осаждения из газовой фазы в потоке гелия. При этом источник испарения имеет состав CdTe, температура источника испарения составляет 1023-1263 К, температура в зоне осаждения 400-500 К, а скорость потока гелия находится в интервале $1,5\text{-}2 \text{ л}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Гелий газообразный марки "Б" чистотой 99,99 об.%, после двухступенчатой очистки от паров воды и кислорода, подают в кварцевый реактор, где находится загрузка CdTe. Примесь кислорода в потоке гелия

удаляют при окислении порошка меди при температуре 1073 К; пары воды вымораживают при температуре жидкого азота.

Загрузка CdTe представляет собой навеску мелкокристаллической крошки синтезированного материала с размером частиц 0,5 -2 мкм. Нанокристаллы близкой к сферической формы, оседают на стенках кварцевого коллектора. Однородность состава, фазовую однородность и контроль размеров осуществляют с использованием электронной просвечивающей микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Таким образом, получают нанокристаллы теллурида кадмия, имеющие состав CdTe и размер частиц основной фракции 8-10 нм.

Производительность лабораторной установки для получения нанокристаллов может быть увеличена до 100 г за 8 часовую смену за счет модернизации реактора. Контроль качества продукции занимает 8 часов на каждую партию материала. Потери материала составляют 30 % (масс.). Расход гелия для получения 100 г продукта составляет 500-700 литров при нормальных условиях.

Получение объемного теллурида кадмия осуществляют прессованием нанопорошка со средним размером частиц 8-10 нм при температурах 293-298 К на воздухе при давлении прессования 600-650 МПа в течение 10-30 минут. Общее время, затрачиваемое на получение заготовки около 30 мин. Потери материала < 0,5 % (масс.).

Керамический материал, полученный прессованием из нанокристаллического порошка CdTe, состоит из зерен, средний размер которых 8-10 мкм. В керамике присутствует двухкомпонентная текстура: довольно острая кубическая и аксиальная. Распределение зерен по размерам в керамике после прессования практически однородное. При этом в материале наблюдаются пластины двойников, объемная доля которых составляет 2 %. Это двойники, содержащие метастабильную гексагональную фазу, которая переходит в стабильную кубическую фазу при прессовании нанопорошка CdTe, состоящего из смеси гексагональной и кубической фаз. В

ходе деформирования, под действием нагрузки или последующего термического отжига, на месте этих пластин образуются зерна с большеугловыми границами.

Полученный керамический CdTe отжигают в горизонтальных лабораторных печах в вакуумированных и герметизированных кварцевых ампулах.

Внутреннюю полость кварцевого контейнера нужного диаметра, который зависит от размера спрессованных заготовок, и длиной 120-200 мм травят смесью плавиковой и азотной кислот в соотношении 1:3 в течение 30 мин. Затем несколько раз промывают дистиллированной водой. После химической обработки поверхность кварца сушат на воздухе. Затем полученные образцы керамики (таблетки диаметром 5-25 мм и высотой 1-10 мм) помещают в кварцевый контейнер, вакуумируют до 10^{-3} мм рт. ст. и герметизируют. Подготовленную таким образом ампулу с образцами помещают в безградиентную зону трубчатой печи при $T=573-623$ К.

При этой температуре выдерживают в течение 10-60 минут. Затем ампулу вынимают из печи на воздух. После остывания вскрывают контейнер и вынимают отожженные образцы.

После изотермического отжига заготовки подвергают последующей оптической обработке.

Материал сначала шлифуют порошком карбида кремния марки ККЗ М28, а оставшиеся 0,1 мм до требуемой толщины заготовки на сторону снимают в следующем порядке: 0,05 мм – порошком ККЗ М14; 0,05 мм – ККЗ М7. Потери материала при шлифовке, полировке и выбраковке с возвратом на переработку в предыдущую стадию производства составляют ~10 % (масс.).

Технологическую схему получения керамики из нанокристаллического порошка CdTe можно представить в следующем виде:

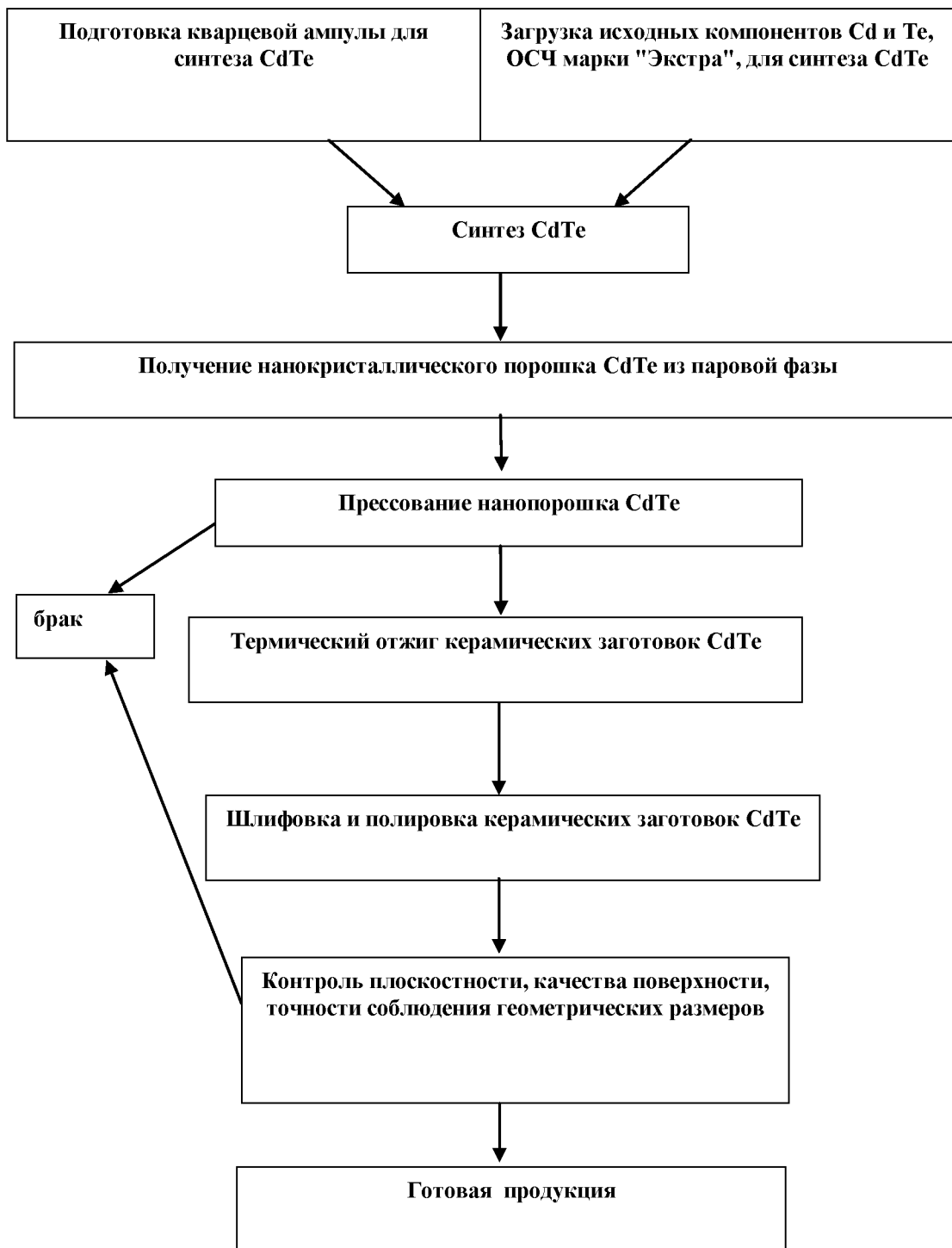


Рис. 9 Технологическая схема получения керамических материалов на основе нанопорошка CdTe



Рис.10 Керамическая заготовка, полученная из нанопорошка CdTe

Используя разработанную технологическую схему, мы изготовили керамические заготовки диаметром от 5 до 25 мм и толщиной 1÷10 мм и плотностью 92-98% от расчетной плотности (рис.10).

Получение же традиционно используемых монокристаллических материалов можно представить в виде схемы, изображенной на рисунке 11.

Сравнивая технологии получения объемного материала из нанопорошка и монокристалла, следует подчеркнуть меньшее количество отходов при изготовлении керамики из нанопорошка и меньшее количество операций, необходимых для изготовления готовой продукции. Эта технология позволяет получать менее дорогие материалы со свойствами, сопоставимыми с характеристиками монокристаллов, что определяет их высокий прикладной потенциал.

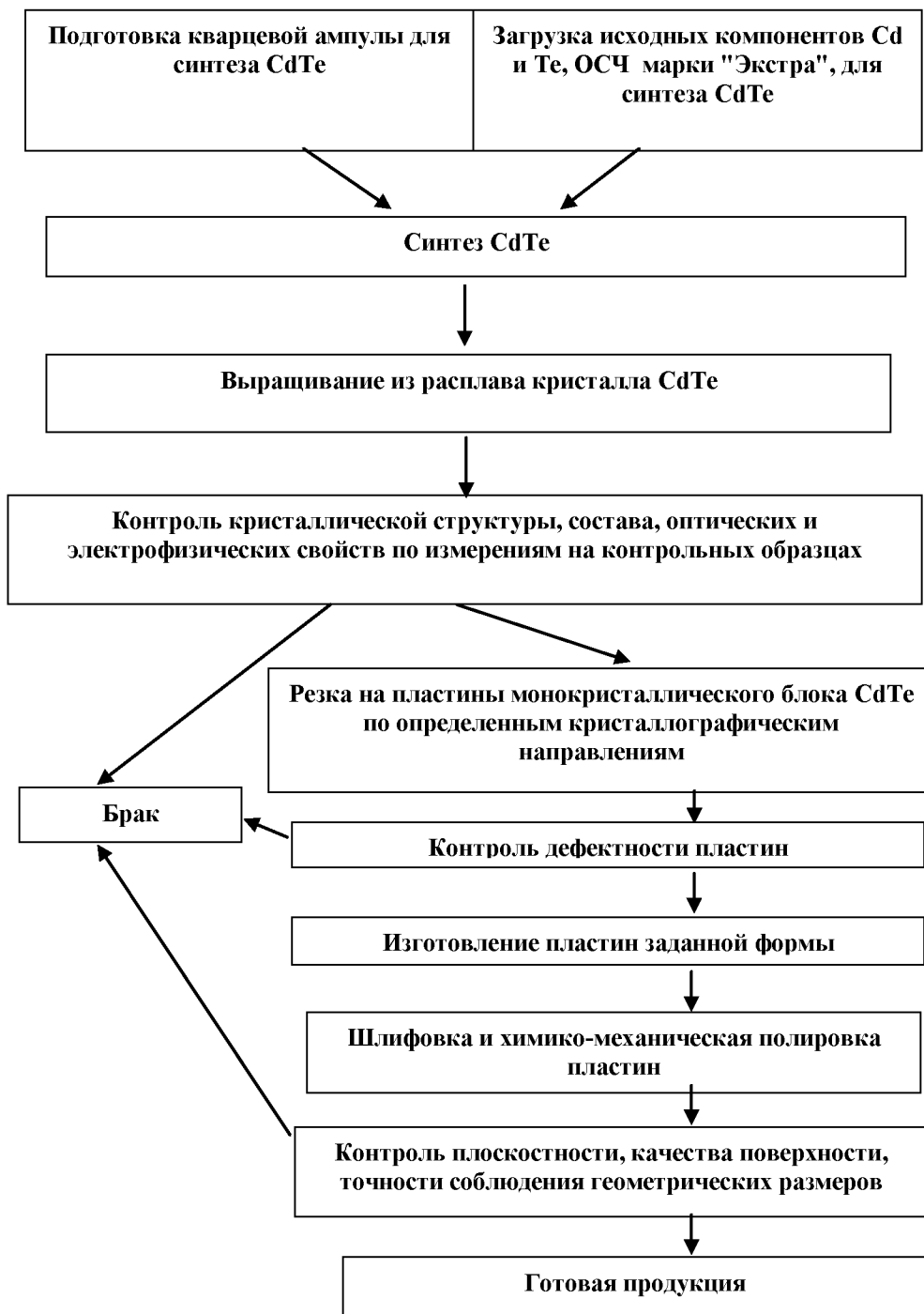


Рис. 11 Технологическая схема получения материала из монокристаллического CdTe

Технологическая методика изготовления керамических материалов на основе нанопорошков $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Метод получения керамики на основе нанокристаллического порошка $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$), который был описан выше, позволил разработать технологическую методику изготовления керамики.

Технологическая схема получения данного керамического материала включает в себя следующие процессы:

- синтез тройного соединения $Cd_{1-x}Zn_xTe$ необходимого состава из исходных компонентов Cd, Zn и Te;
- выращивание нанокристаллического порошка $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$) методом осаждения из паровой фазы;
- прессование при нагрузке 350-500 МПа, при комнатной температуре в течение 1-10 мин;
- изотермический отжиг;
- оптическая обработка полученных заготовок.

Более подробно остановимся на технологии получения заготовок из объемного материала $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$.

Во-первых, в ходе исследований проводимых в рамках этой работы было установлено, что исходным материалом для получения нанопорошка такого состава требуется крошка состава $Cd_{0,5}Zn_{0,5}Te$.

Для синтеза теллурида цинка кадмия состава $Cd_{0,5}Zn_{0,5}Te$ используют навески элементарных веществ чистоты 99,99%-99,999% в стехиометрическом соотношении. Синтез тройного соединения $Cd_{0,5}Zn_{0,5}Te$ из элементарных веществ проводят в кварцевой ампуле с внутренним диаметром 36-40 мм и длиной 180-200 мм. Масса кварцевой ампулы ~500 г.

Внутреннюю полость ампулы травят смесью плавиковой (1 часть) и азотной кислот (3 части) в течение 30 мин. Затем несколько раз промывают дистиллированной водой. После химической обработки поверхность кварца сушат на воздухе. Затем компоненты загружают в контейнеры, вакуумируют

до 10^{-3} мм рт. ст. и герметизируют. Общее время, требуемое на изготовление ампулы и подготовку к синтезу, занимает 5 часов. Подготовленную таким образом ампулу с материалами помещают в безградиентную зону горизонтальной трубчатой печи при температуре 293 К. Затем температуру плавно повышают со скоростью $25 \text{ К}\cdot\text{ч}^{-1}$ до температуры 1423 К. Процесс нагрева занимает 46 часов. При этой температуре выдерживают в течение 36 часов. Затем температуру снижают до температуры 773 К со скоростью $25 \text{ К}\cdot\text{ч}^{-1}$. Ампулу вынимают из печи на асбестовую подушку и дают остыть до комнатной температуры. Весь процесс охлаждения занимает 26 часов. После вскрытия ампулы, полученное соединение дробят в агатовой ступке или шаровой мельнице и изготовленную крошку, состоящую из частиц миллиметровых размеров, загружают в кварцевую лодочку, которую помещают в кварцевый реактор для получения нанокристаллов теллурида кадмия с размером частиц 10 нм.

Получение нанопорошка теллурида цинка-кадмия проводят в горизонтальном кварцевом реакторе путем осаждения из газовой фазы в потоке гелия. При этом источник испарения имеет состав $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Te}$, температура источника испарения составляет 1073-1123 °С, температура в зоне осаждения 813-883 К, а скорость потока гелия находится в интервале $1-1,5 \text{ л}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Гелий газообразный марки "Б" чистотой 99,99 об.%, после двухступенчатой очистки от паров воды и кислорода, подают в кварцевый реактор, где находится загрузка $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Te}$. Примесь кислорода в потоке гелия удаляют при окислении порошка меди при температуре 1073 К; пары воды вымораживают при температуре жидкого азота.

Загрузка $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Te}$ представляет собой навеску мелко кристаллической крошки синтезированного материала с размером частиц 0,5 -2 мм.

Нанокристаллы близкой к сферической формы, имеющие состав $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ и размер частиц основной фракции 10 нм, оседают на стенках

кварцевого коллектора. Однородность состава, фазовую однородность и контроль размеров осуществляют с использованием электронной просвечивающей микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Производительность лабораторной установки для получения нанокристаллов может быть увеличена до 100 г за 8 часовую смену за счет модернизации реактора. Контроль качества продукции занимает 8 часов на каждую партию материала. Потери материала составляют 30 % (масс.). Расход гелия для получения 100 г продукта составляет 500-700 литров при нормальных условиях.

Получение объемного теллурида кадмия осуществляют прессованием нанопорошка со средним размером частиц 10 нм при температурах 293-298 К на воздухе при давлении прессования 350-500 МПа в течение 1-10 минут. Общее время, затрачиваемое на получение заготовки около 30 мин. Потери материала < 0,5 % (масс.).

Полученный керамический $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ отжигают в горизонтальных лабораторных печах в вакуумированных и герметизированных кварцевых ампулах.

Внутреннюю полость кварцевой ампулы нужного диаметра, который зависит от размера спрессованных заготовок, и длиной 120-200 мм, травят смесью плавиковой и азотной кислот в соотношении 1:3 в течение 30 мин. Затем несколько раз промывают дистиллированной водой. После химической обработки поверхность кварца сушат на воздухе. Затем полученные образцы керамики (таблетки диаметром 5-25 мм и высотой 1-10 мм) помещают в кварцевую ампулу, вакуумируют до 10^{-3} мм рт. ст. и герметизируют. Подготовленную таким образом ампулу с образцами помещали в безградиентную зону трубчатой печи при $T=573-623$ К. При этой температуре выдерживали в течение 10-60 минут. Затем ампулу извлекают из печи на воздух. После остывания вскрывают контейнер и вынимают отожженные образцы.

После изотермического отжига заготовки подвергают шлифовке, полировке и выбраковке.

Материал сначала шлифуют порошком карбида кремния марки ККЗ М28, а оставшиеся 0,1 мм до требуемой толщины заготовки на сторону снимают в следующем порядке: 0,05 мм – порошком ККЗ М14; 0,05 мм – ККЗ М7. Потери материала при шлифовке, полировке и выбраковке с возвратом на переработку в предыдущую стадию производства составляют ~10 % (масс.).

Металлографические исследования образцов $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ указывают на то, что зёрненная структура керамики после прессования неоднородна, преобладают зерна размерами 5 и 40 мкм, занимающие соответственно 20 и 35 % по площади.

В керамике $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0\div 0,2$) после прессования остается 5-10% метастабильной гексагональной фазы. В микроструктуре керамики $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, содержащей вюртцитную фазу, наблюдались двойники.

Отжиг образцов $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ приводит к завершению полиморфного превращения вюрцит-сфалерит. При этом двойники, наблюдаемые в материале после прессования, начинают расти, а при увеличении времени отжига до 30 минут на месте двойников появляются зерна с большеугловыми границами. После отжига в течение 30—40 мин. бимодальность распределения зерен по размерам выражена еще сильнее, чем после прессования, а затем зерненная структура становится более однородной и максимальное количество зерен, около 50 % площади исследуемой поверхности, имеет размер 40 мкм.

Технологическую схему получения керамики из нанокристаллического порошка $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0\div 0,2$) можно представить в следующем виде:

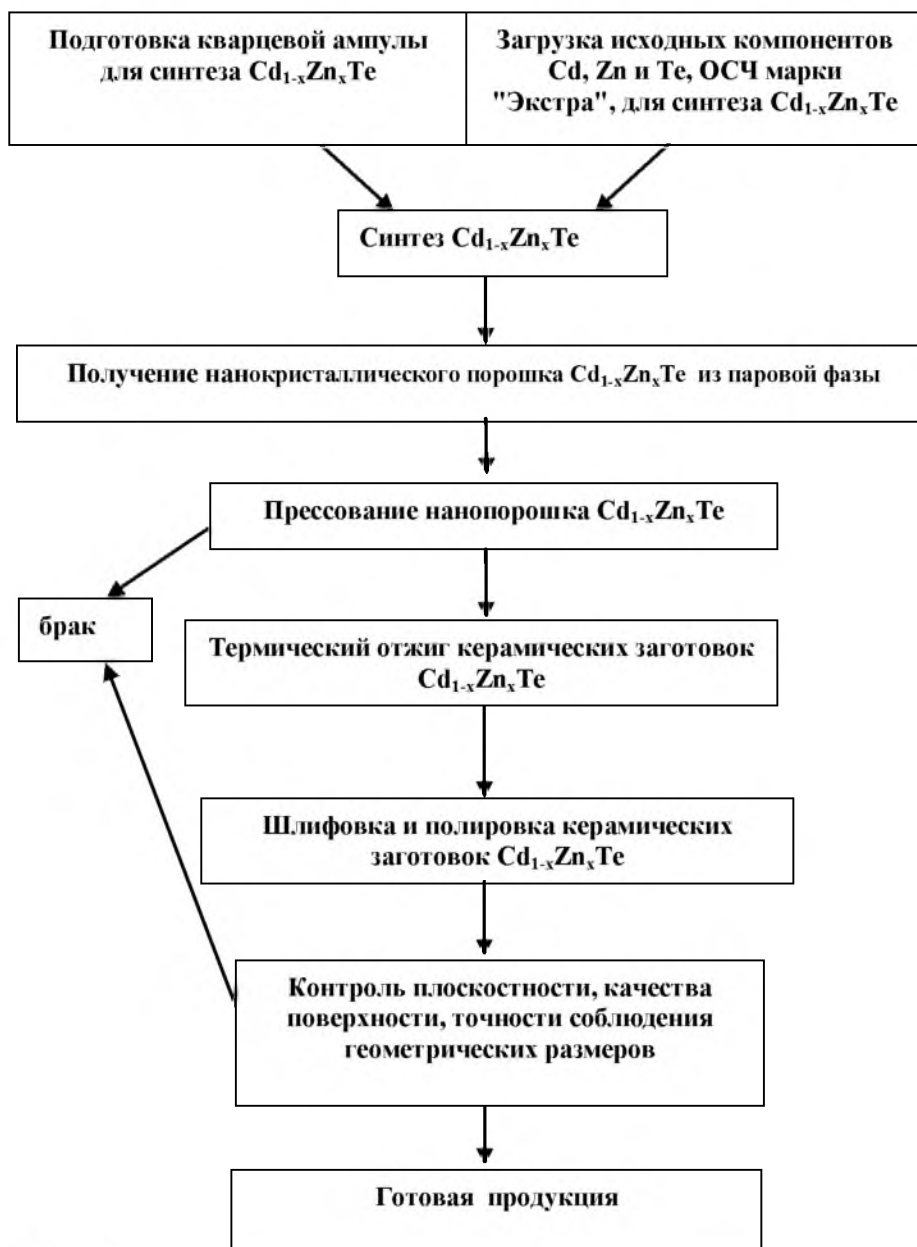


Рис. 12 Технологическая схема получения керамических материалов на основе нанопорошков $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$)



Рис.13. Керамический диск, спрессованный из нанопорошка $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$

Разработанная технологическая схема гарантирует получение качественных плотных заготовок (~97% расчетной плотности материала данного состава).

Получение традиционно используемых монокристаллических материалов можно представить таким образом:



Рис.14. Технологическая схема получения материала из монокристаллического $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Разработанная технологическая методика изготовления дает возможность получать из нанопорошка объемные материалы, по ряду характеристик не уступающие монокристаллам, при этом себестоимость керамики существенно ниже. Следует отметить безотходность этого производства и меньшее количество операций, необходимых для получения готовых керамических изделий.

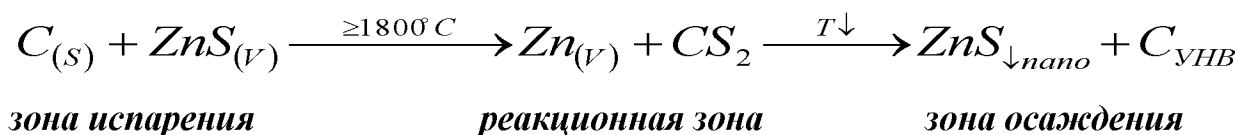
2.5. Получение нанотрубок ZnS, армированных углеродом

Разработан способ получения принципиально нового композитного материала – нанотрубок сульфида цинка (диаметром 50-500 нм), армированных углеродными нановолокнами (УНВ) диаметром 20-50 нм таким образом, что волокна проходят через стенки трубок сульфида цинка.

Нанотрубки ZnS были синтезированы химическим осаждением из паровой фазы под давлением аргона в установке, схема которой представлена на рисунке 15 [3].

Процесс роста нанотрубок ZnS с внешним диаметром 100-500 нм происходил в графитовом тигле с внутренним диаметром 40 мм и высотой 100 мм. Тигель, в который загружали ~100 г ZnS, помещался в автоклав с резистивным графитовым нагревателем, затем рабочую камеру вакуумировали до $1.3 \cdot 10^{-5}$ атм и заполняли аргоном. После нагрева до 873 К загруженный материал отжигали в автоклаве в течение 1 часа под давлением аргона в 52 атм. Затем охлаждали материал до комнатной температуры в присутствии особоочистого аргона и доводили температуру в автоклаве до 2073 К.

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



Субмикронные и наноразмерные структуры ZnS в виде сажи осаждались на холодных частях установки (7 на рисунке 15).

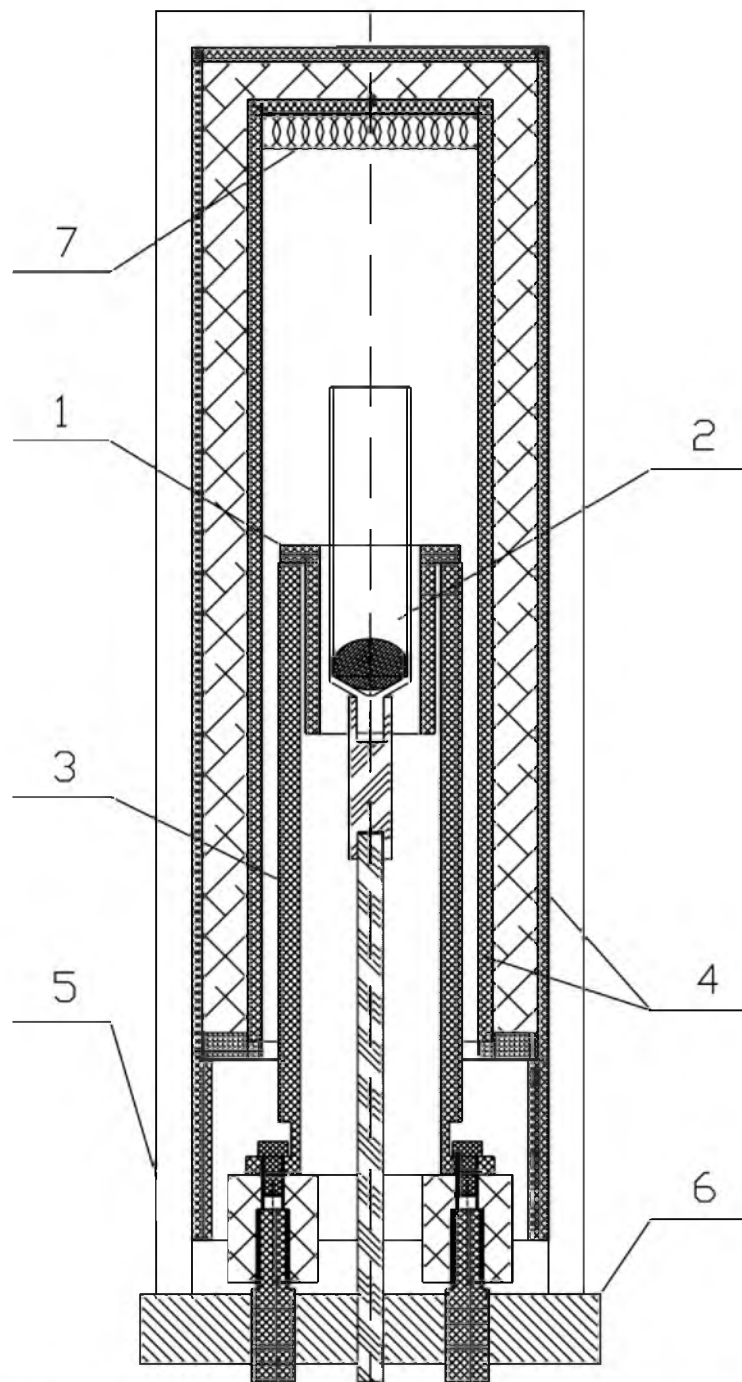


Рис. 15. Схема установки для получения нанокристаллов ZnS
1 - нагреватель; 2 – графитовый тигель с загрузкой сульфида цинка в рабочем положении; 3 – токоподводы; 4 – тепловые экраны; 5 – водоохлаждаемый металлический колак; 6 – станина, 7 – сажа с ZnS и наноматериалами

Изготовленные образцы наноматериалов были исследованы сразу после получения, затем после травления и отжига.

Фотографии нанотрубок сульфида цинка получали с помощью ПЭМ "JEM-100CX2"; рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре "SIEMENS D - 500", электронно-зондовый микроанализ осуществляли на приборе VegaТесcan.

Рентгеноструктурный анализ показывает (рис.16), что полученные образцы представляют собой однофазные кристаллы ZnS с гексагональной структурой типа вюртцита.

Полученные субмикро- и нанотрубки ZnS травили в соляной кислоте (ОСЧ), промывали в дистиллированной воде и просушивали. Это приводит к вымыванию ZnS, что видно из электронограмм, на которых остаются только кольца от углеродных нановолокон, и, косвенно, по цвету образцов, которые из серого становятся почти черными.

Образцы, частично очищенные в кислоте от ZnS, подвергались отжигу. Отжиг проводился в вакуумированных ампулах, которые помещались в печи с градиентом температуры от комнатной (один конец ампулы выступает из печи) до 1173-1193 К, в течение 7 дней. При этом испаряющиеся остатки ZnS оседали на холодных стенках ампулы.

Результаты исследования очищенных образцов приведены ниже.

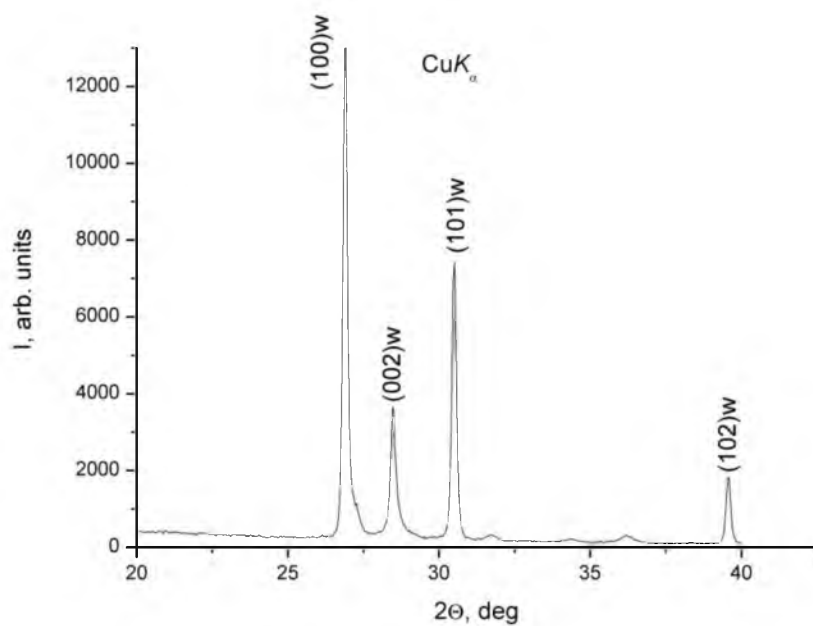


Рис. 16 Дифрактограмма кристаллов ZnS

Изображения, полученные с помощью электронно-зондового микроанализа показывают, что исходные нанотрубки ZnS армированы углеродными нановолокнами таким образом, что волокна проходят через стенки трубок сульфида цинка. На рисунке 17.б видно, что через стенки трубки ZnS (3) проходят каналы (2), которые заполнены одиночным волокном или пучком нановолокон углерода (1).

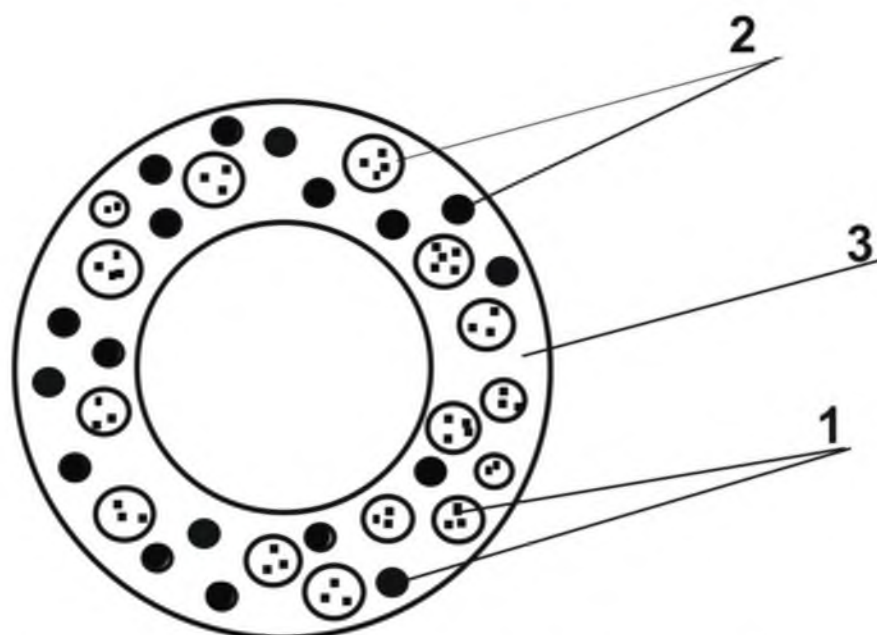
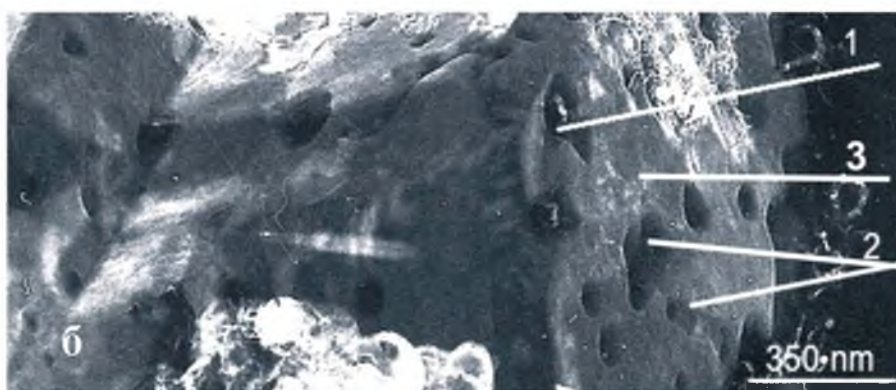
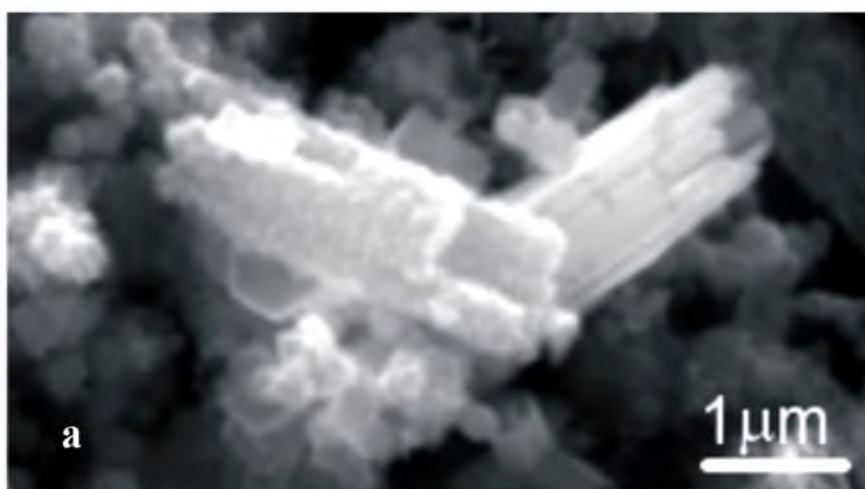


Рис. 17 Изображение нанотрубок ZnS, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. Схема нанотрубки ZnS, армированной углеродными нановолокнами

На фотографии, полученной с помощью просвечивающей электронной микроскопии, также видно, как трубки ZnS (2) армированы волокнами углерода (1) (рис.18)

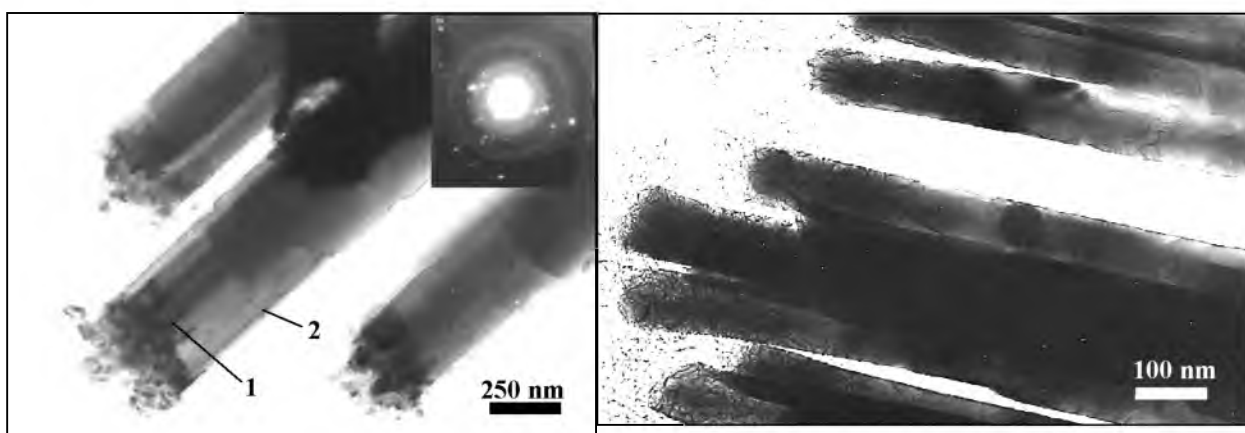


Рис. 18. Изображение нанотрубок ZnS, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии

При длительной и тщательной очистке можно полностью удалить ZnS, который вымывается в кислоте и испаряется при отжиге, и при этом останутся только углеродные нановолокна (рис.19)

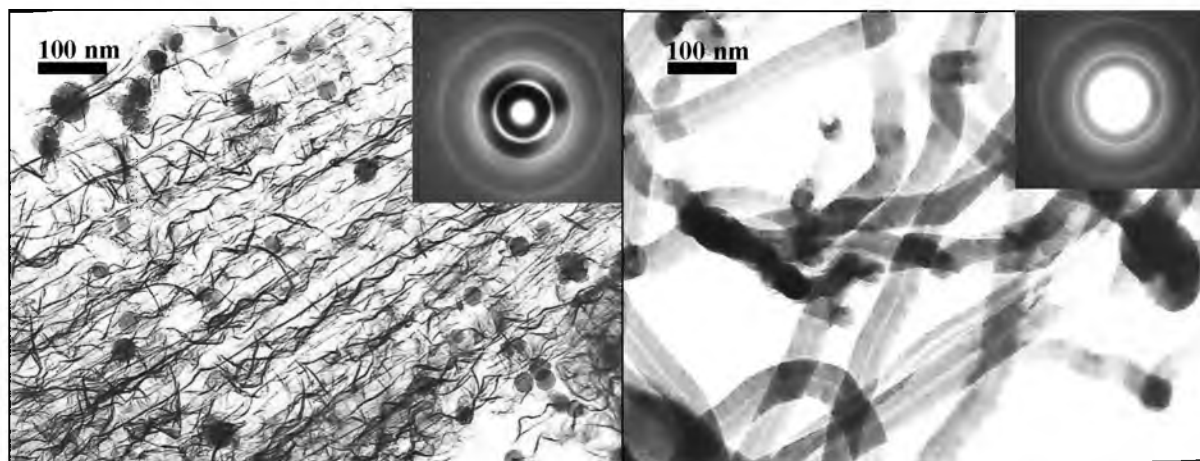


Рис. 19. Изображение углеродных нановолокон, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Разработанная методика дает возможность масштабирования процесса и получения больших количеств нанокристаллов, которые могут применяться, например, для изготовления световодов нанооптических

систем, в которых на данный момент уже используются оптические элементы, имеющие диаметр ≤ 250 нм [104]. В ИФТТ РАН на базе этого метода также создан способ получения углеродных нанотрубок, допированных ZnS, с увеличенной аккумулирующей способностью по отношению к водороду [105].

2.6. Получение наностержней CdSe

Для получения наноструктур CdSe мы разработали метод сублимации под высоким давлением инертного газа, имеющий ряд преимуществ. Во-первых, существует возможность масштабирования процесса и получения больших количеств нанокристаллов. Во-вторых, наличие температурного градиента позволяет получать наноструктуры заданных размеров благодаря расположению подложки на заданной высоте тепловой зоны.

Процесс роста микро- и нанокристаллов CdSe осуществлялся в вертикальном реакторе в атмосфере аргона под давлением 20 атм. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 20. Внутри графитового резервуара (2) высотой 300÷320 мм и внутренним диаметром 36÷40 мм находится навеска CdSe (3) массой 50 г. Нагрев до температур 1240÷1260 °С, близких к температуре плавления селенида кадмия, осуществляется резистивным графитовым нагревателем (4), который коаксиально крепится к графитовым тоководам (5). Когда температура загрузки CdSe достигала $T \approx T_{пл}$, то температура крышки графитового резервуара была равна 500 °С. В течение 2 часов выдержки при 1240÷1260 °С на внутренней поверхности резервуара вырастали висеры CdSe, размер которых уменьшался по мере удаления от нагревателя [7].

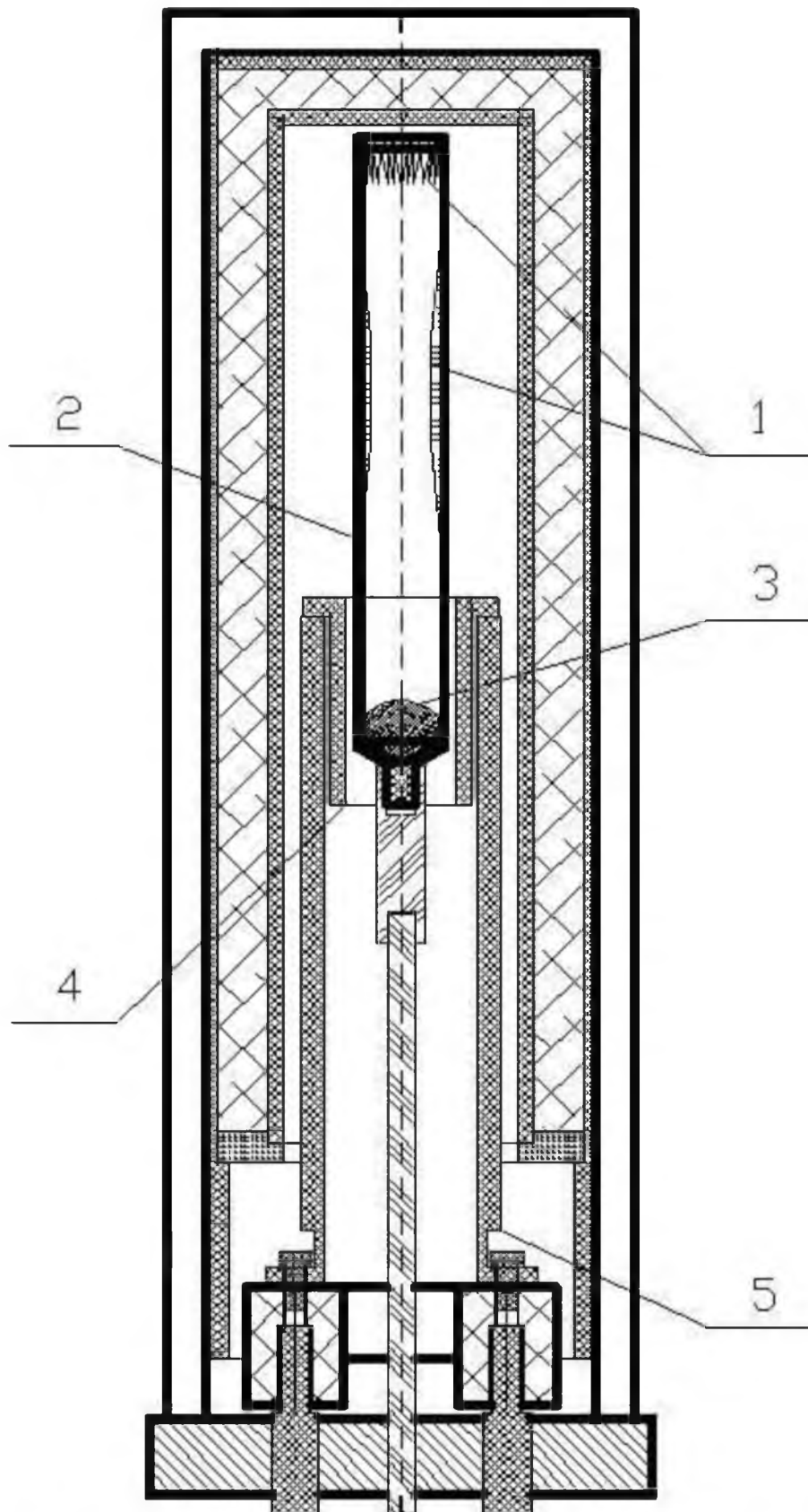


Рис. 20 Принципиальная схема вертикального реактора для выращивания микро- и нанокристаллов CdSe методом сублимации под высоким давлением инертного газа. Цифрами обозначены: 1 – осадок CdSe; 2 – графитовый резервуар; 3 – загрузка CdSe; 4 – нагреватель; 5 – тоководы

На рисунке 21 представлены микрофотографии кристаллов CdSe, полученные с помощью сканирующего микроскопа "JEOL-JSM-25S". Из приведенных снимков видно, что микрокристаллы представляют собой в основном полые трубки диаметром от 5 до 10 мкм. На снимке (рис. 21.а) также видны более тонкие нити CdSe.

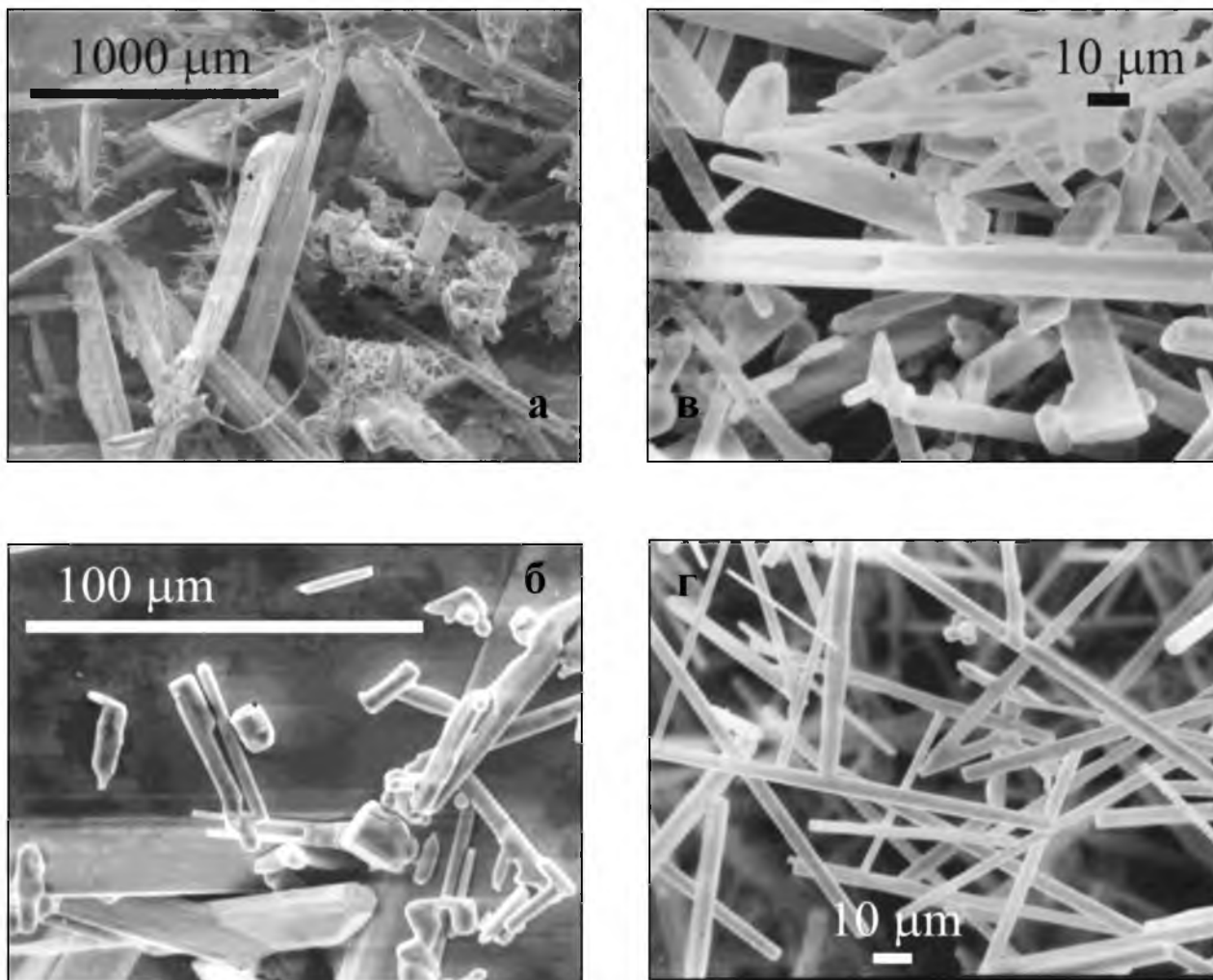


Рис. 21 Микрокристаллы CdSe, выращенные в вертикальном реакторе при давлении аргона 20 атм: а) и б) – микрокристаллы CdSe, взятые из середины резервуара на высоте 150-160 мм от его дна; в) и г) – на высоте 270-280 мм.

Фотографии нанокристаллов селенида кадмия, полученные с помощью ПЭМ "JEM-100CX2", представлены на рисунке 22. Нанокристаллы селенида кадмия изогнутой формы, в отличие от микрокристаллов CdSe, не имеют внутренней полости. По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного на дифрактометре "SIEMENS D-500", микро- и нанокристаллы

CdSe представляли собой однофазные образцы с гексагональной структурой типа вюртцита.

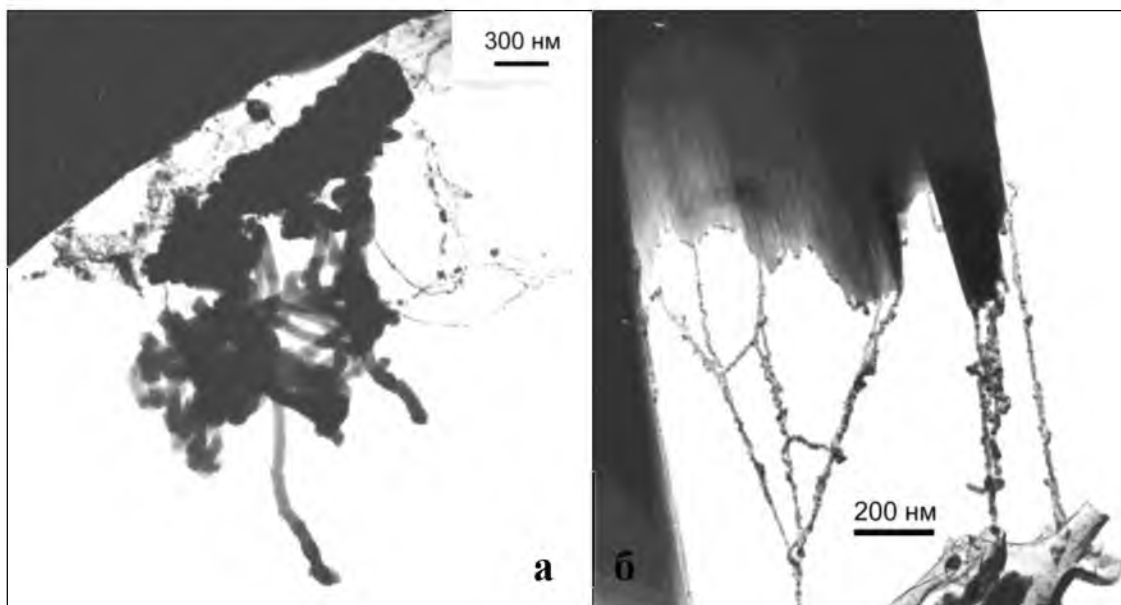


Рис. 22 – Нанокристаллы CdSe, выращенные в вертикальном реакторе при давлении аргона 20 атм, взятые с крышки резервуара

Как и в случае ZnS, о чем говорилось в пункте 2.3, предполагаемой областью применения является нанооптика.

Таким образом, были разработаны методы получения нанокристаллических материалов и изготовлены: нанопорошки CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$) прямым осаждением из паровой фазы; наностержни CdSe методом сублимации; трубки ZnS, армированные углеродными нановолокнами, полученные в результате химической реакции через паровую фазу. Была разработана методика изготовления керамических материалов из нанопорошков и сделаны образцы керамики CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$) плотностью от 92 до 98 % рентгеновской плотности.

Глава 3. Влияние условий прессования и термообработки на основные характеристики керамик из нанопорошков CdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe

Для решения задач, поставленных в этой работе, по изучению условий прессования керамики из нанопорошков и их влияния на свойства получаемых керамических материалов были проведены следующие исследования – рентгенофазовый анализ и анализ микроструктуры исходных порошков и полученных керамических образцов с помощью оптической и электронной микроскопии.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре “Siemens D400”, используемое излучение FeK_α, и на дифрактометре "Siemens-D500", используя CuK_α излучение. Образец закрепляли в кольцеобразном держателе с точностью центрирования 2 %. Шаг по углу составлял 0.05 °, время экспозиции в каждой точке составляло 20 сек. Кристаллографическую текстуру исследовали на отражение методом наклона (метод Шульца). Угол наклона менялся в пределах 0-50 °, шаг по азимутальному и полярному углу составил 5 °, время экспозиции в каждой точке составляло 3 сек. При обработке экспериментальных данных принимались поправки на фон и дефокусировку. Для выбора установки образца CdTe при съемке полюсных фигур (ПФ) использовались предварительно полученные данные рентгеноспектрального анализа.

3.1. Полиморфные превращения в керамиках из CdTe при холодном прессовании

Выше подробно была описана методика получения плотного керамического материала CdTe.

Проведен сравнительный анализ фазового состава, плотности, размера зерен (частиц) образцов, перечисленных в таблице 4

Таблица4. Структурные параметры и фазовый состав образцов CdTe

Образец	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Материал	нанопорошок CdTe	Керамика CdTe	Керамика CdTe	микropорошок CdTe	Керамика CdTe	Монокристалл CdTe
Метод и условия получения	Осаждение из паровой фазы	Прессование нанопорошка при комнатной температуре при 400 МПа	Прессование нанопорошка при комнатной температуре при 650 МПа	Осаждение из паровой фазы	Прессование микropорошка при комнатной температуре	Из кристалла, выращенного вертикальной зоной плавкой под давлением инертного газа
Размер частиц (зерна)	7-10 нм	8-10 мкм	8-10 мкм	мкм	60-100 мкм	
Плотность		95-97%	95-97%		85-87%	100%
Структура	Вюрцит+сфалерит	Вюрцит+сфалерит	Сфалерит	сфалерит	сфалерит	Сфалерит

На рентгенограмме образца №1 видим наличие двух фаз - кубической и гексагональной (рис.23).

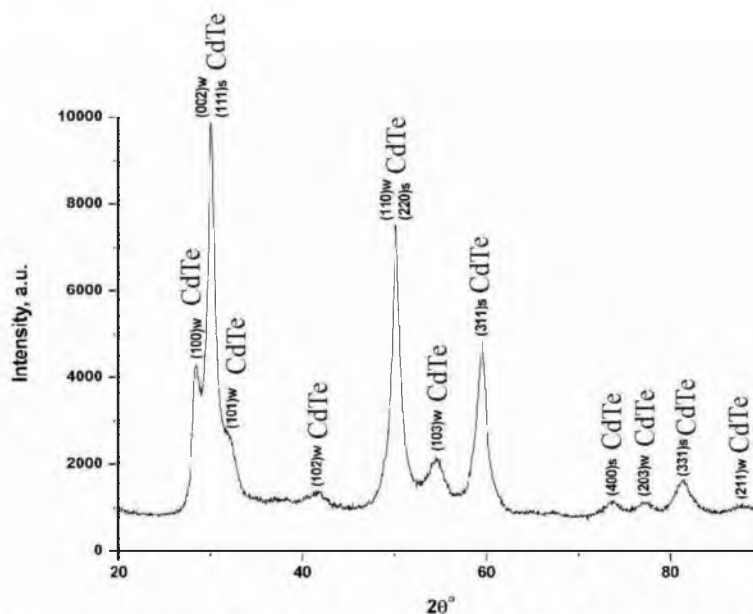


Рис.23 Дифрактограмма исходного нанопорошка CdTe с размером частиц 7-10 нм

Получение образцов №2 и №3 проводилось из одинакового исходного нанопорошка, но при разной нагрузке – 400 и 650 МПа. Исследование полученных керамик показывает отличия в структуре и фазовом составе.

Дифрактограмма керамики, полученной при нагрузке в 400 МПа, отображает присутствие фаз исходного нанопорошка, но количество гексагональной фазы сократилось (рис. 24).

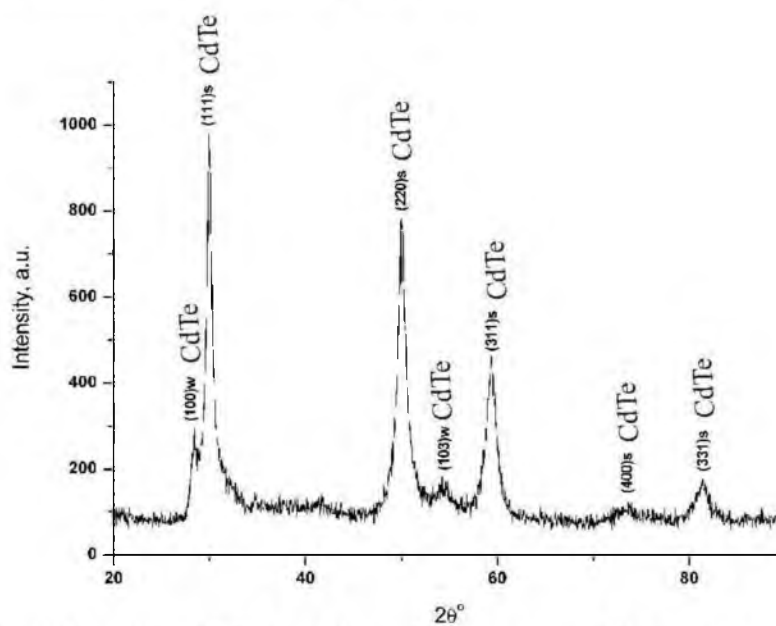


Рис.24 Дифрактограмма керамики CdTe, полученной прессованием из нанопорошка CdTe 7-10 нм при $p = 400$ МПа

Увеличение нагрузки до 600-650 МПа ведет к полному исчезновению метастабильной гексагональной фазы в керамическом образце из нанопорошка CdTe (рис. 25).

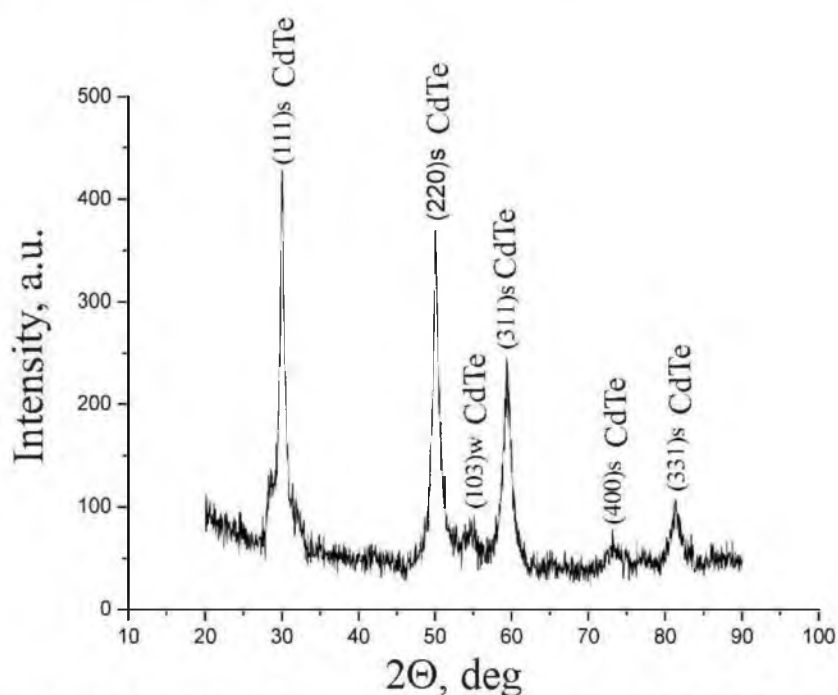


Рис.25 Дифрактограмма керамики изготовленной из нанопорошка CdTe после прессования при $p=600$ МПа

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

Рентгенофазовый анализ керамики, полученной из микропорошка CdTe при комнатной температуре и нагрузке 20 МПа, показывает, что полученный материал представляет собой стабильную кубическую фазу (рис.26).

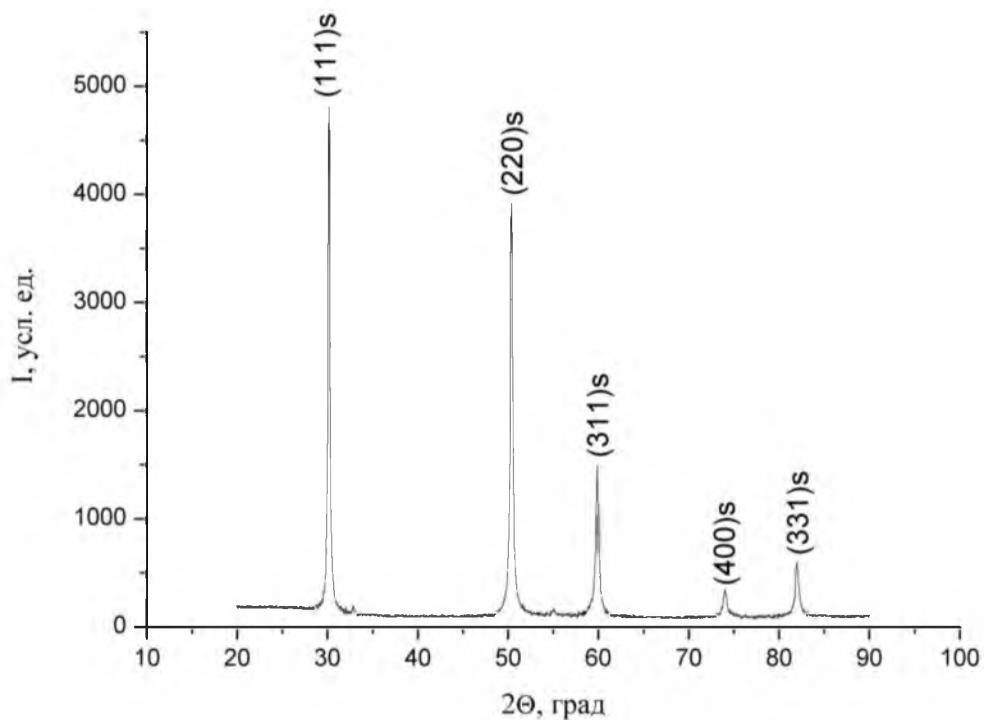


Рис.26 Дифрактограмма керамики изготовленной из микропорошка CdTe после прессования при $p=20$ МПа

Монокристаллический образец из CdTe, выращенного традиционным методом вертикальной зонной плавки под давлением, также является кубическим.

Таким образом, следует отметить, что найдены условия получения однородных по составу однофазных керамических материалов высокой плотности близкой к монокристаллам. Можно предполагать, что это позволит использовать керамические материалы CdTe, полученные прессованием из нанопорошка, в тех же областях, где традиционно используются монокристаллические материалы.

3.2. Полиморфные превращения в керамиках из $Cd_{1-x}Zn_xTe$ при прессовании и отжиге

Нанопорошок $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$, согласно дифрактограммам, состоит из смеси кубической и гексагональной фаз твердого раствора $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ и небольшого количества избыточного теллура (рис. 27).

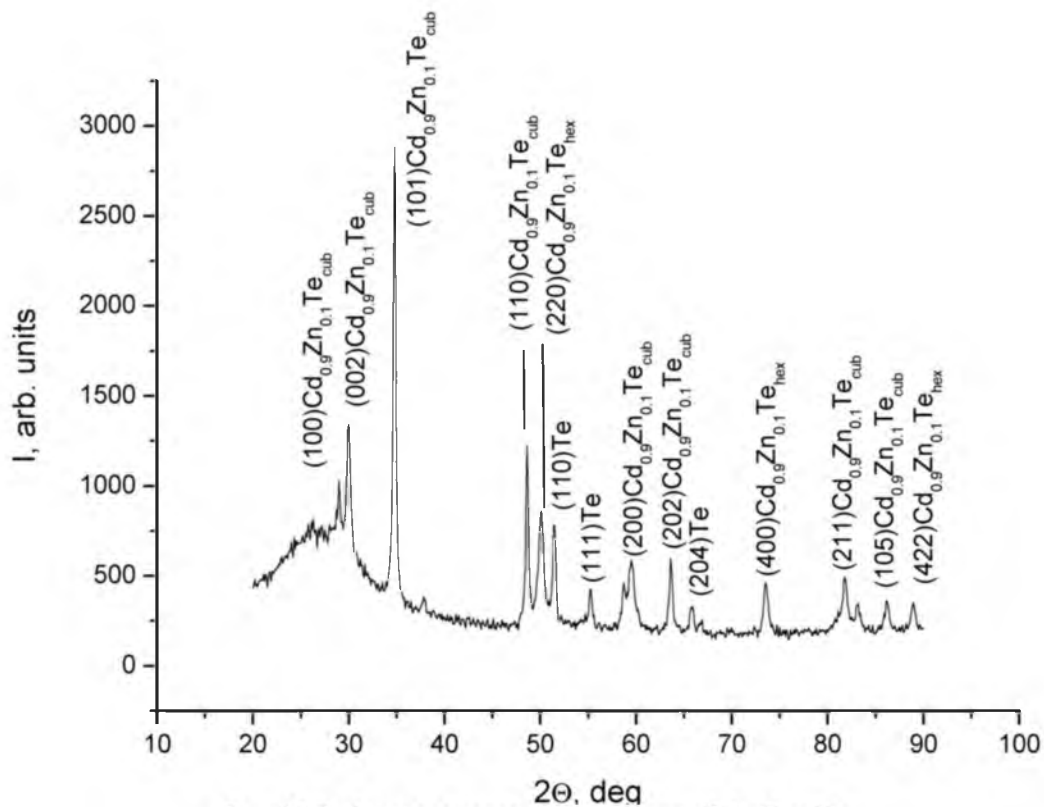


Рис. 27 Дифрактограмма нанопорошка $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$

Под действием нагрузки доля гексагональной фазы уменьшается, однако, в отличие от керамики CdTe , керамика $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0\div 0,2$) сразу после прессования содержит 5–10 % гексагональной фазы (рис. 28).

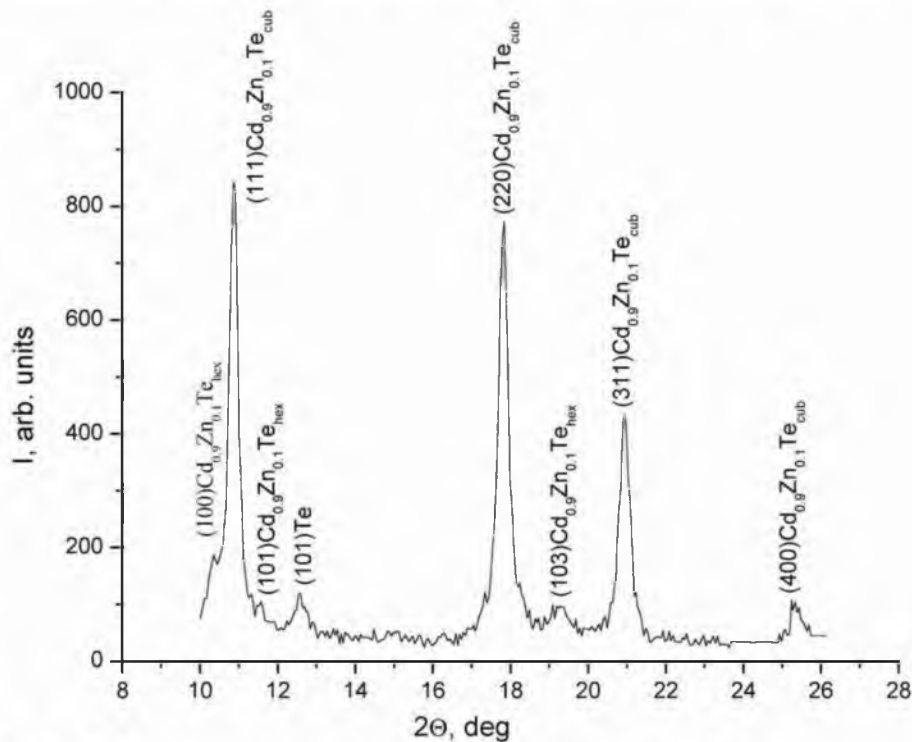


Рис. 28. Дифрактограмма керамики $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$, полученной из нанопорошка.

После отжига керамики $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ в запаянной кварцевой ампуле в течение 10–40 мин при 573 К и давления не выше 1 Па меняется структура и фазовый состав [1].

В результате отжига количество гексагональной фазы, оставшейся после прессования, уменьшается, и дальнейший отжиг в течение 40 мин способствует её полному исчезновению (рис.29).

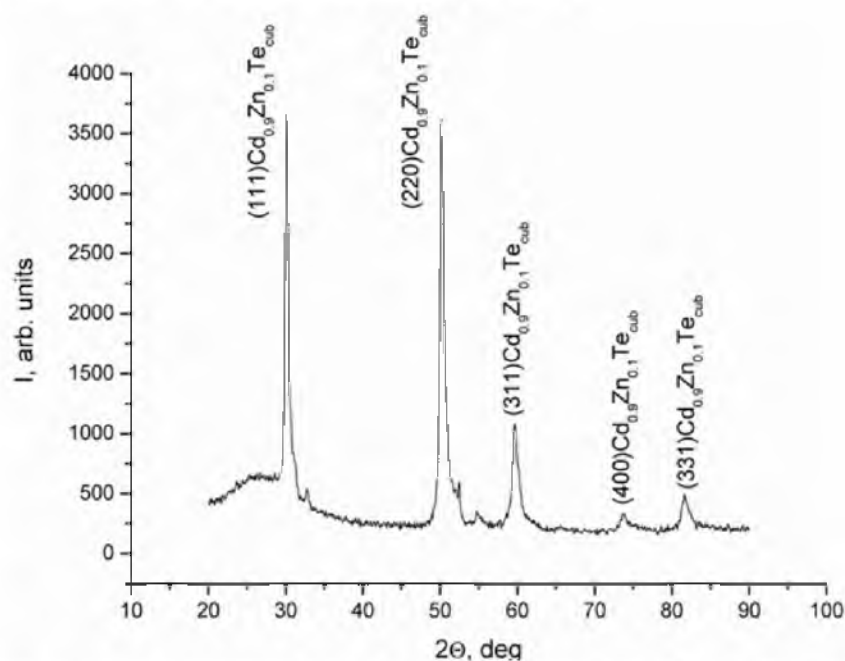


Рис. 29. Дифрактограмма керамики $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ после отжига при $T = 573 \text{ K}$, $t = 40 \text{ min}$

Таким образом, термическая обработка керамики, полученной из нанопорошка $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$, приводит к полиморфному превращению вюрцит-сфалерит.

Превращения в твердом состоянии довольно необычны для этих материалов, поскольку обычно они существуют в стабильной фазе с решеткой сфалерита, например, монокристаллы $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$, выращенные методом вертикальной зонной плавки под давлением, являются кубическими (рис.30).

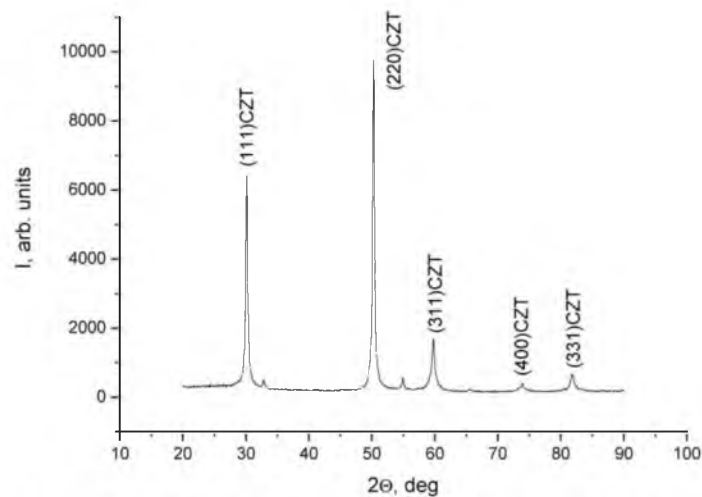


Рис. 30 Дифрактограмма монокристалла $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$.

Достаточно высокая плотность и однородность исследуемых материалов позволяет изготовить образцы по разработанной технологии и проверить возможности использования в ряде случаев объемных керамических материалов, получаемых из нанопорошка $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ вместо материалов того же состава, полученных из монокристаллов.

Таблица 5 Свойства керамики и монокристалла $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$

Образец	Тип материала	Тип решетки	Примечания
$\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ №1	Керамика из нанопорошка	Кубическая	95% плотности монокристалла
$\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ №2	монокристалл	Кубическая	

3.3. Рекристаллизация в керамиках из CdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe

Исследование микроструктуры полученных образцов показывает, что керамики из нанокристаллических порошков CdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe (x=0÷0,2), состоят из зерен размерами от нескольких микрон до нескольких десятков микрон, в зависимости от состава, условий прессования и термообработки.

Микроструктуру образцов CdTe выявляли травлением в растворе [82], состоящем из 7 об.% Вг и 93 об.% CH₃OH. Керамики из нанопорошка и из микропорошка состоят из зерен, размеры которых отличаются в несколько раз. Так, керамика CdTe, спрессованная из нанопорошка при комнатной температуре, имеет средний размер зерна 8-10 мкм (рис.31). Керамика из микропорошка плотностью не выше 80% состоит из зерен со средним размером 40 мкм (рис.33). С увеличением температуры прессования или отжига размер зерен также увеличивается, что хорошо видно на рисунке 32.

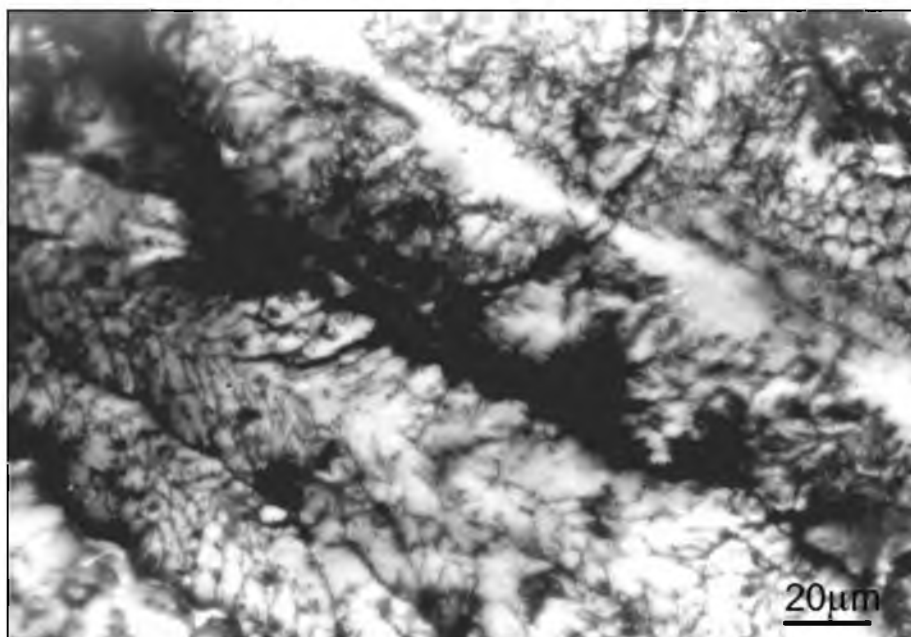


Рис. 31 Микроструктура CdTe из нанопорошка (7-10 нм) спрессованного при $p = 600$ МПа, $T=300$ К в течение 30 мин

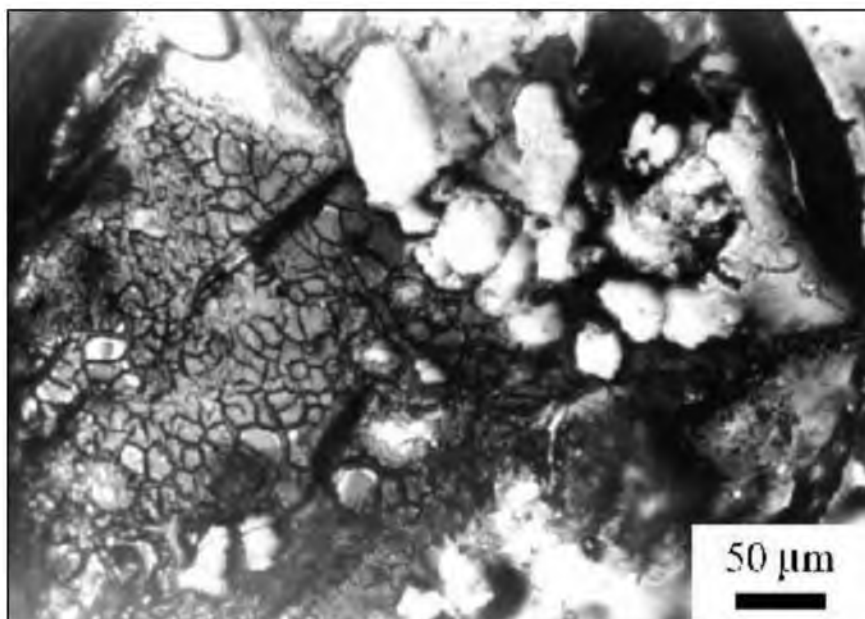


Рис.32 Микроструктура CdTe из нанопорошка (7-10 нм) спрессованного при $p = 600$ МПа, $T=573$ К в течение 30 мин

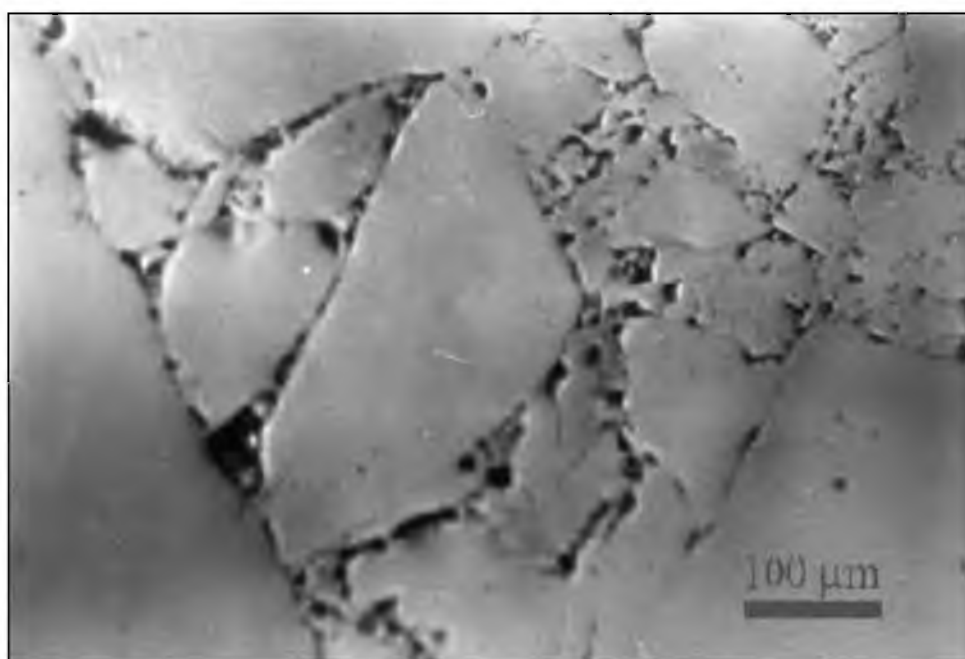


Рис.33 Микроструктура CdTe из микропорошка (100 мкм) спрессованного при $p = 600$ МПа, $T=473$ К в течение 30 мин.

Помимо этого, в микроструктуре материала, полученного из нанопорошка CdTe прессованием при нагрузке ниже давления конца полиморфного превращения, имеются области, содержащие пластинки двойников (рис.34.а). При нагрузке $p = 400$ МПа объемная доля таких

пластин составляла 2 %. Известно, что в соединениях II-VI полиморфные превращения происходят путем зарождения и роста двойников [83]. При выдержке таких образцов при комнатной температуре или отжиге при $T = 473-573$ К после снятия нагрузки в них наблюдался рост зерен, свободных от дефектов на месте двойниковых пластин. В течение месяца эти зерна достигали 300 мкм в диаметре (Рис. 34.б).

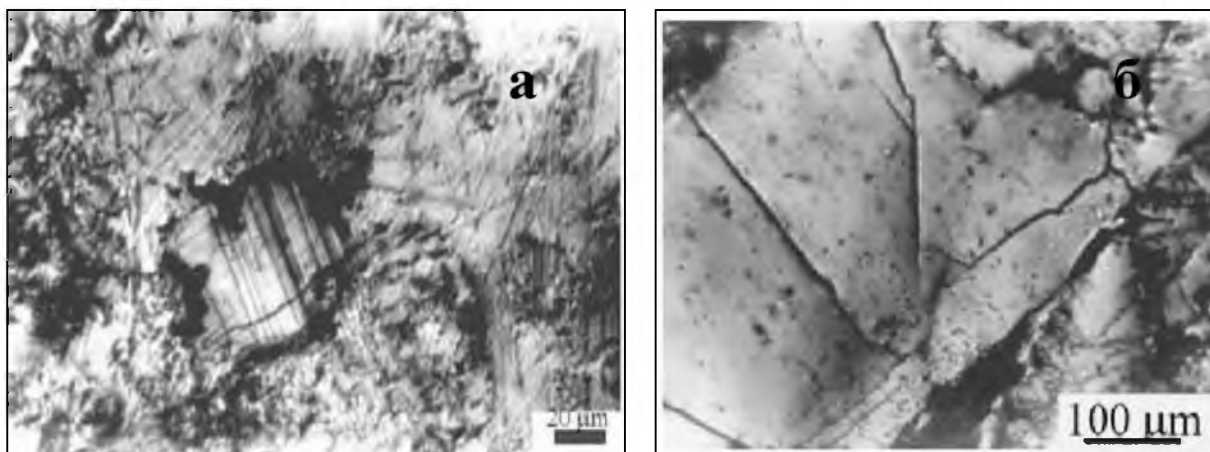


Рис.34. Пластины двойников (а) и зерна (б), выросшие на месте этих пластин, на поверхности CdTe полученного из нанопорошка (7-10 нм) при $p = 400$ МПа при комнатной температуре.

Полиморфное превращение вюртцит-сфалерит наблюдается и при увеличении нагрузки, при которой происходит прессование нанопорошка CdTe, - при нагрузке в 400 МПа двойники наблюдаются, а при нагрузке 600 МПа и выше эти пластинки исчезают и на их месте образуются зерна с большеугловыми границами.

В результате прессования при комнатной температуре в образцах наблюдается двухкомпонентная текстура, состоящая из аксиальной компоненты $\langle 100 \rangle$ и компоненты типа $\{100\} \langle hk0 \rangle$. Обе текстуры довольно острые, однако, в случае образца, спрессованного из частиц микронных размеров, текстура менее симметрична. С повышением температуры деформации от 293 до 473 К обе текстуры становятся более рассеянными. Этот результат также подтверждает, что при прессовании порошков CdTe в указанном диапазоне температур происходит динамическая рекристаллизация.

Металлографические исследования образцов $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ указывают на то, что зеренная структура керамики после прессования неоднородна, преобладают зерна размерами 5 и 40 мкм, занимающие 20 и 35 % по площади изучаемой поверхности, соответственно (рис. 35).

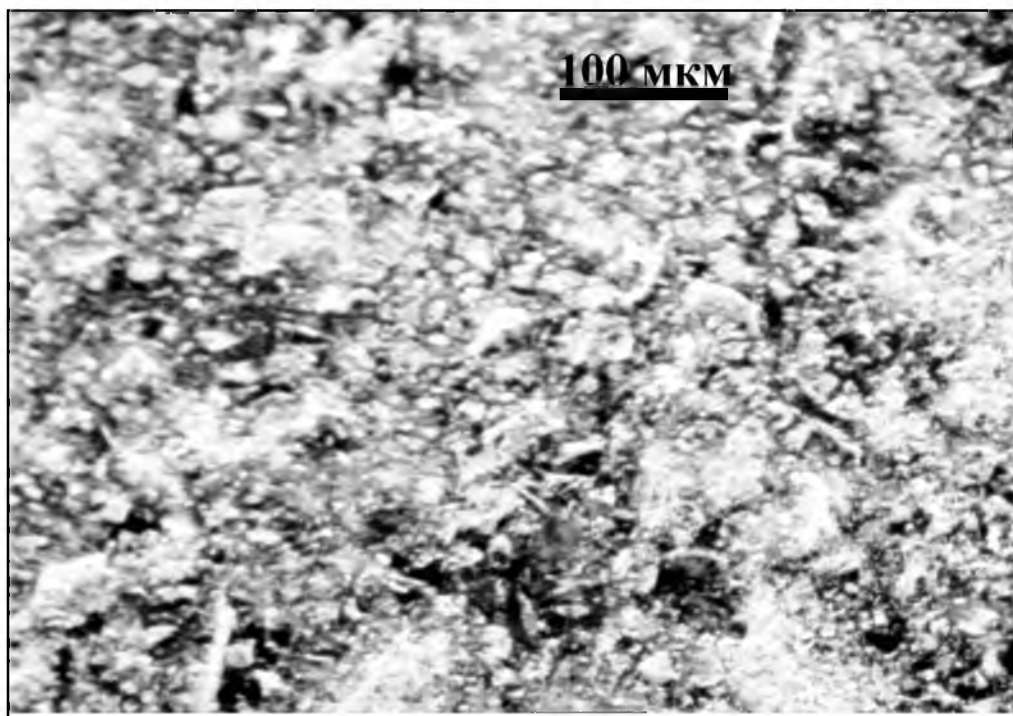


Рис. 35. Микроструктура керамики $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ сразу после прессования

При неполном переходе вюрцит-сфалерит, который происходит при нагрузке, в структуре исследуемого образца содержатся двойники (рис. 36).

Выше уже говорилось о том, что отжиг образцов $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ приводит к полиморфному превращению вюрцит-сфалерит. При этом двойники, наблюдаемые в материале после прессования, начинают расти, а при увеличении времени отжига до 30 минут на месте двойников появляются зерна с большеугловыми границами. При отжиге неоднородность распределения зерен сначала усиливается, а затем зеренная структура становится более однородной и максимальное количество зерен, около 50 % площади исследуемой поверхности, имеет размер 40 мкм (рис.37).

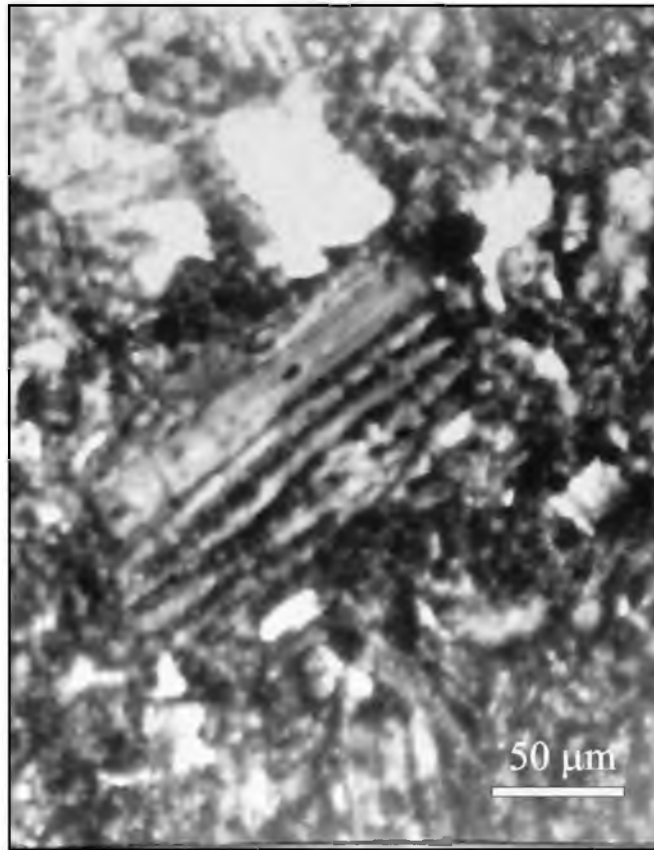


Рис. 36 Двойник в керамике $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$

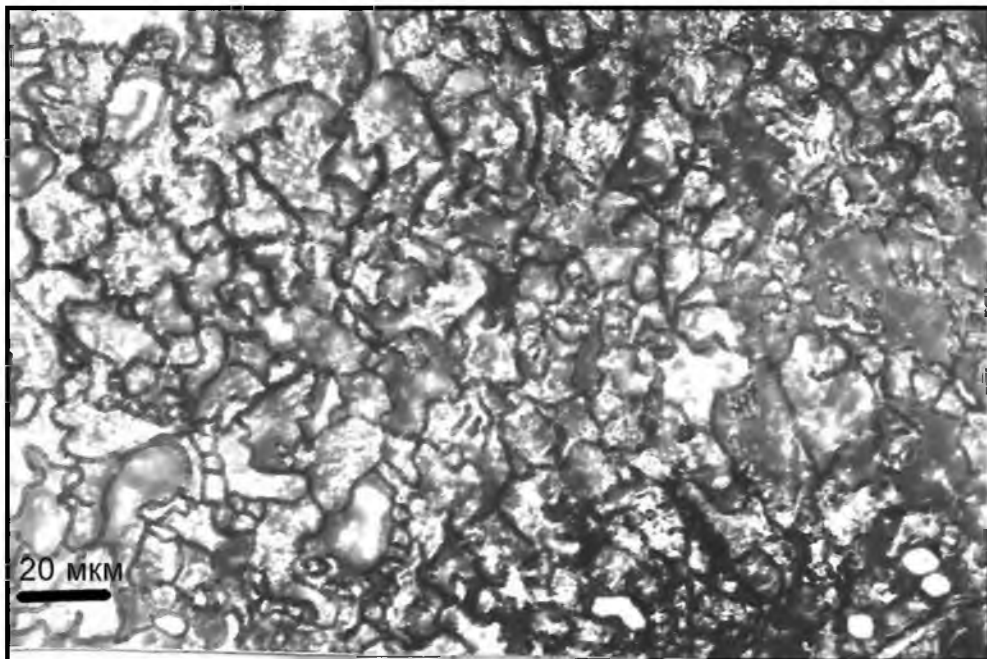


Рис. 37 Микроструктура керамики $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ сразу после отжига при $T = 573^\circ\text{K}$, $t = 40$ мин

В ряде зерен прессованной керамики (около 5% площади шлифа) наблюдаются двойниковые пластинки. В процессе отжига при 573 К доля зерен с двойниковыми прослойками уменьшается, двойники практически исчезают после 30-40 мин отжига.

Как и в случае керамики из нанопорошка CdTe, образцы керамики $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ после прессования имеют двухкомпонентную (аксиальную $\langle 100 \rangle$ и слабовыраженную кубическую) текстуру. Однако текстура керамики $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ выражена слабее, в процессе отжига она становится рассеянной и затем исчезает (рис.38,б).

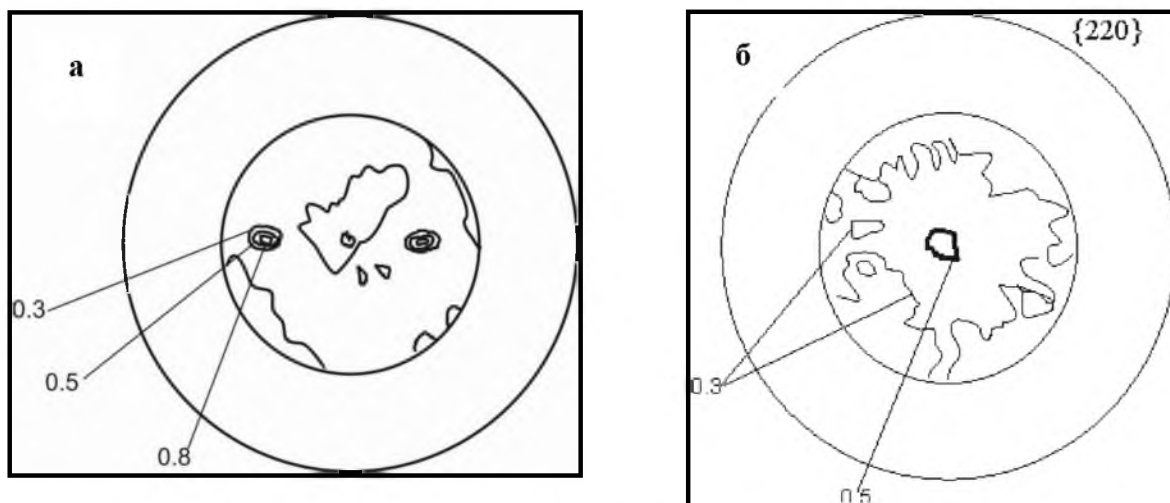


Рис. 38. Полосные фигуры: $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$: а- после прессования; б – после отжига

Таким образом, отжиг керамики позволяет влиять на размер зерна и однородность распределения зерен по размерам.

3.4. Влияние условий получения и термообработки на основные характеристики керамик из нанопорошков CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$

В ходе выполнения данной работы были изучены некоторые свойства получаемых керамических материалов и влияние на эти характеристики условий изготовления и термообработки.

Микротвердость по Виккерсу определяли, используя стандартную методику.

Спектры светопропускания записывали на спектрофотометрах Specord 75 IR (в диапазоне длин волн 2,5-25 мкм), Specord M80 (2,5-50 мкм) и Specord M40 (0,7-0,9 мкм).

Удельное сопротивление измеряли четырехточечным методом на постоянном токе. На образец напыляли контакты из золота толщиной 2.5 мкм. Вольтамперные характеристики (ВАХ) получены с использованием источника напряжения Ortec.

Для исследования были отобраны объемные образцы, изготовленные при разных условиях.

Микротвердость по Виккерсу определяли с помощью прибора ПМТ-3, используя стандартную методику, используя для образцов CdTe груз 100 г и 50 г для образцов $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$, которые дают четкий отпечаток на материале и находятся в диапазоне нагрузок, где измеряемая твердость не зависит от изменения нагрузки. Погрешность измерений составляет 5%. В ходе исследования были получены следующие результаты (таблица 6):

Таблица 6 Микротвердость материалов CdTe и Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te

Образец	Тип материала	Величина нагрузки при прессовании, МПа	Температура прессования, К	Время выдержки, мин	Микротвердость, МПа
CdTe №1	Керамика из микропорошка	600	293	10	737
CdTe №2	Керамика из нанопорошка	600	293	30	1457
CdTe №3	монокристалл				435
CdTe №4	Керамика из нанопорошка	600	473	30	949
Cd _{0,9} Zn _{0,1} Te №2	Керамика из нанопорошка	400	293	1	1530
Cd _{0,9} Zn _{0,1} Te №3	монокристалл				830

Из данных приведенной таблицы видно, что микротвердость образцов зависит от условий их получения. Микротвердость керамических материалов, полученных прессованием из нанокристаллических порошков CdTe и $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$, достигает 1450 МПа, это в 3 раза превышает микротвердость образцов CdTe и в 2 раза выше микротвердости монокристаллов $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$, выращенных из расплава.

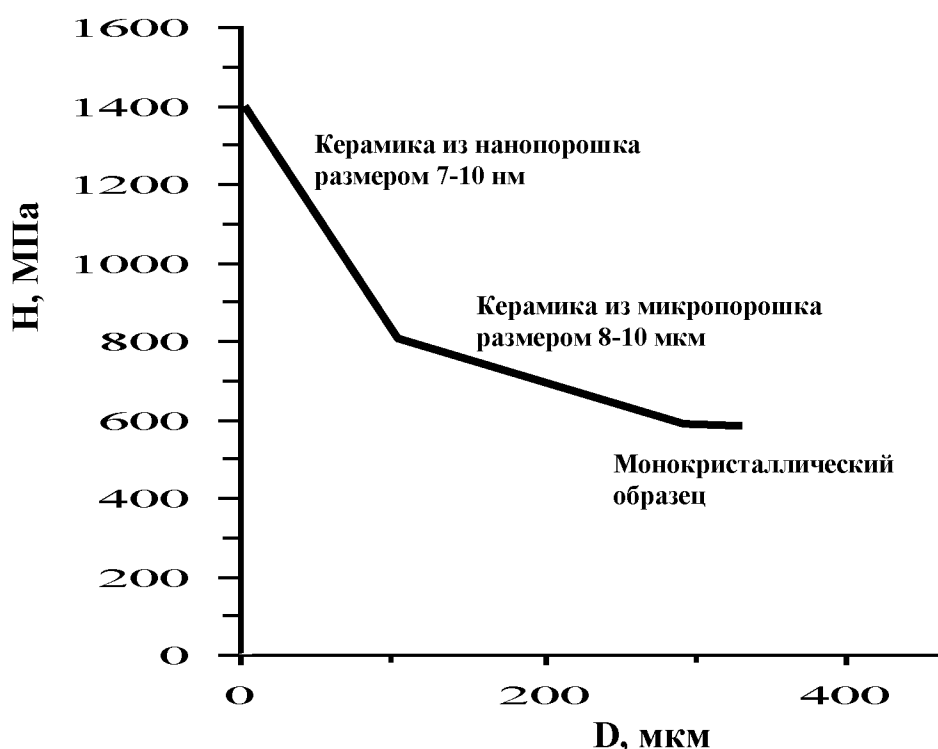


Рис. 39 Зависимость микротвердости CdTe (H) от размера зерна (D)

Помимо этого была изучена зависимость микротвердости CdTe от размера зерна (рис.39) и от времени прессования нанопорошка (рис.40).

Также было замечено, что микротвердость образцов $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$, полученных из нанопорошка, с течением времени падает. Например, после выдержки в течение 10 месяцев при комнатной температуре микротвердость снижается до 717 ± 35 МПа, что, связано с процессами возврата и старения. Результаты измерений показывают, что отжиг керамик из нанопорошков CdTe и $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ приводит к некоторому снижению микротвердости.

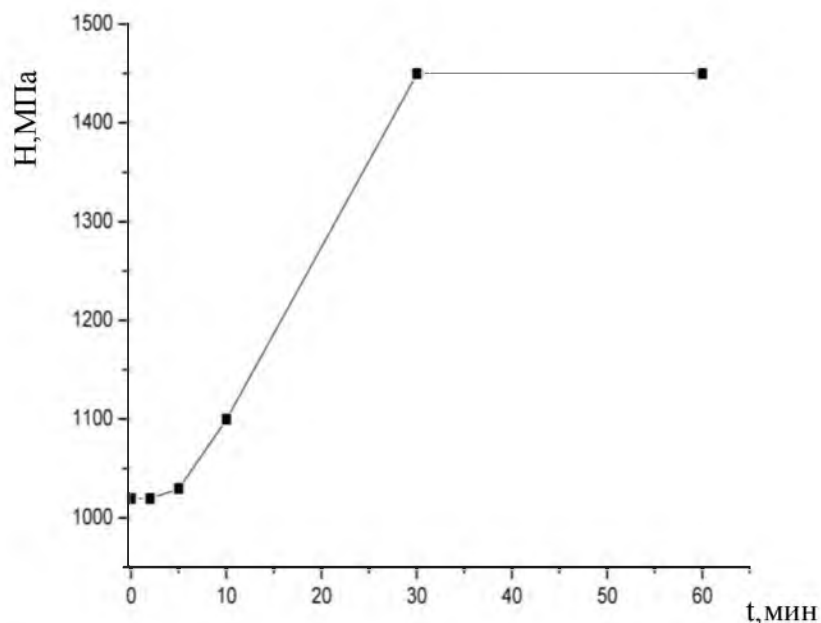


Рис. 40 Зависимость микротвердости CdTe (H) от времени прессования нанопорошка размером 7-10 нм (t)

Оптические свойства изучали, сравнивая образцы, полученные прессованием из нанокристаллических порошков и монокристаллические образцы.

Светопропускание CdTe, изготовленного прессованием из нанопорошка, в среднем ИК-диапазоне достаточно высоко, хотя и ниже, чем у монокристаллического образца (рис.41).

Величина светопропускания около 55 % в ИК-диапазоне, указывает на возможность применения этого материала в инфракрасной оптике.

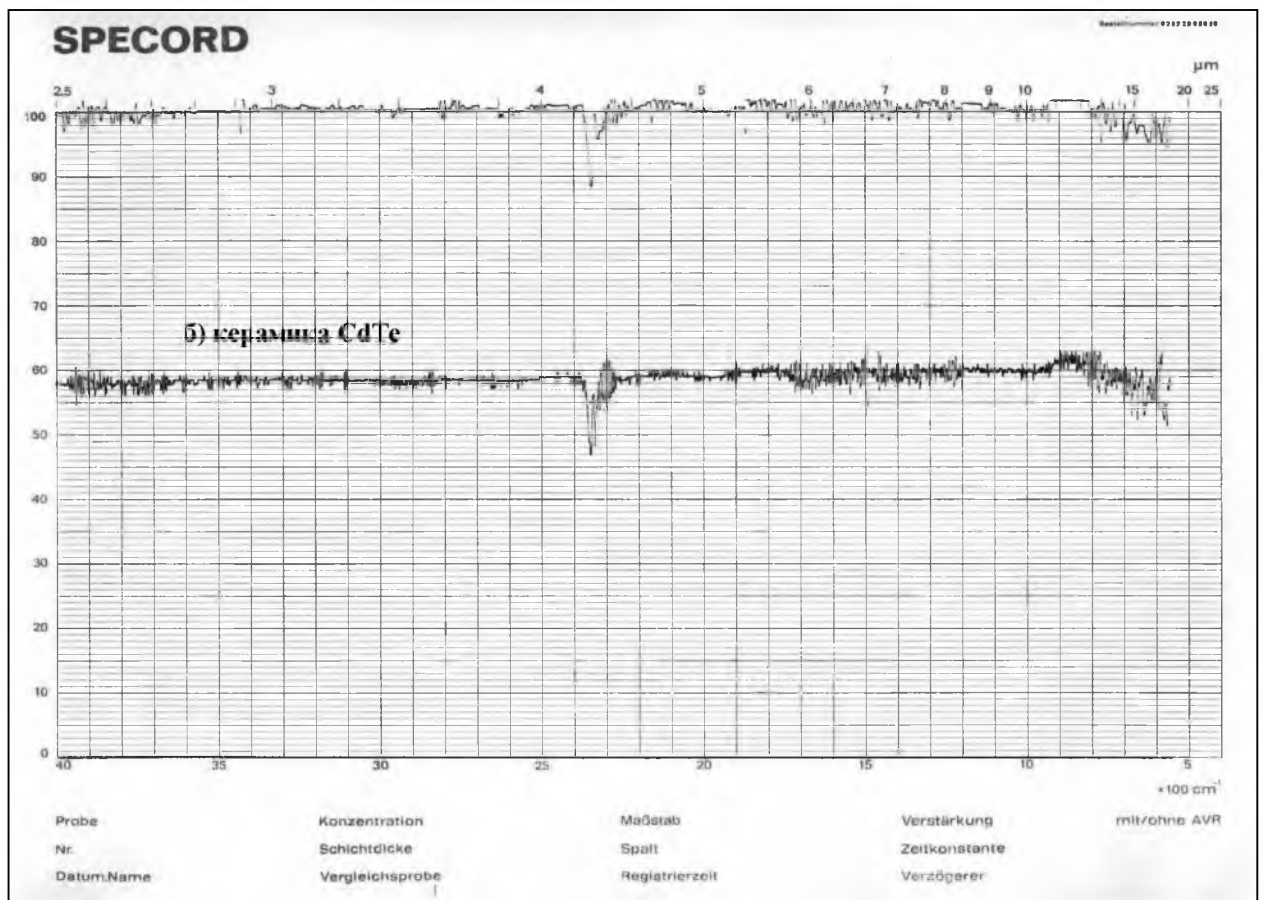
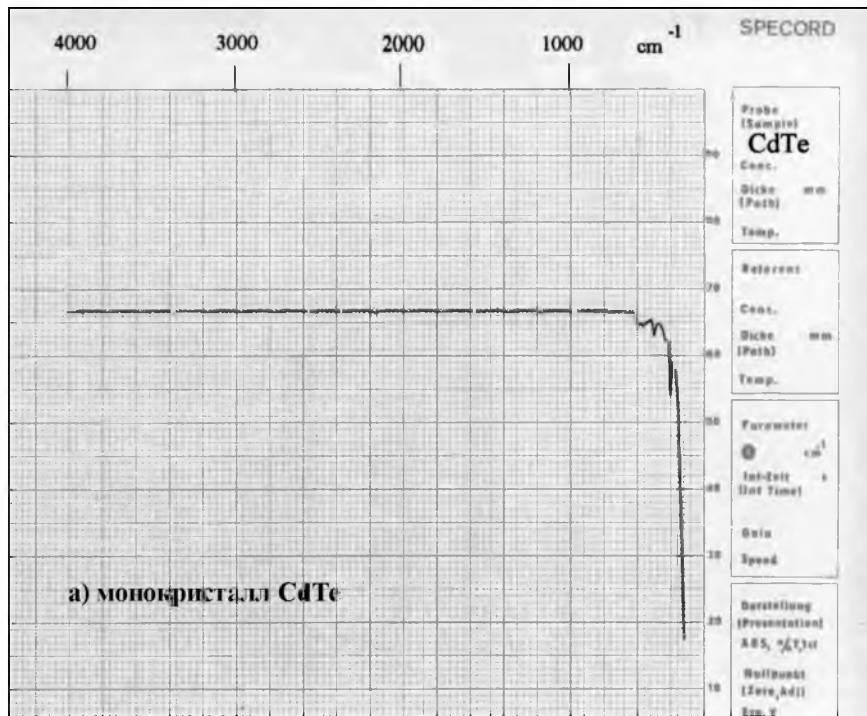


Рис.41 Спектры пропускания CdTe: а – монокристаллического, б – керамического

В случае керамики из нанопорошков $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0\div 0,2$) светопропускание также находится на достаточно высоком уровне, около 50 % на длине волны 0,9 мкм (рис. 42).

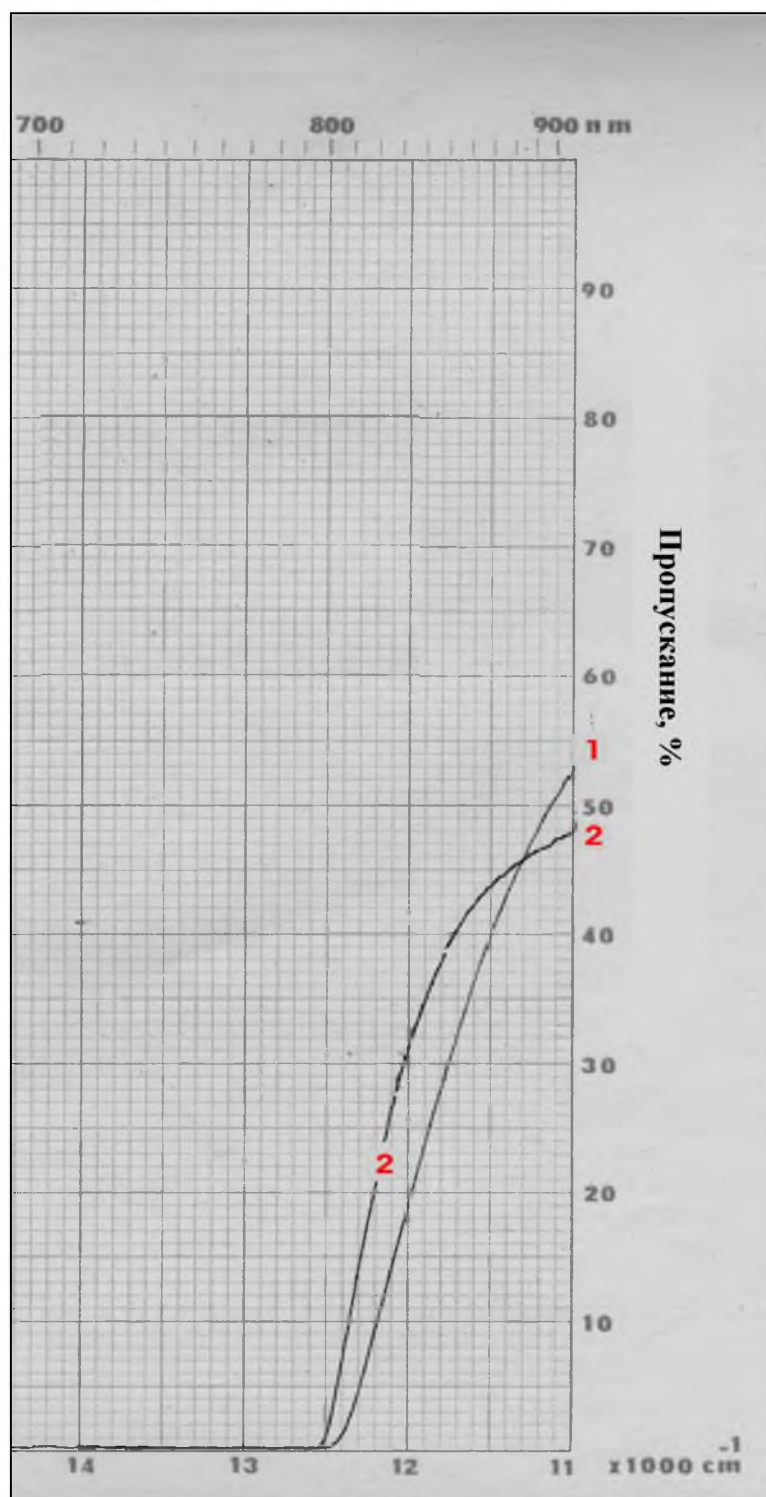


Рис.42 Спектры светопропускания $\text{Cd}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$:
1 – монокристаллического, 2 – керамического (в качестве образцов использованы широкополосные аттенюаторы из $\text{Cd}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$)

Были измерены электрические свойства керамики CdTe. Вольт-амперные характеристики образцов керамики из нанопорошка линейны (рис.43).

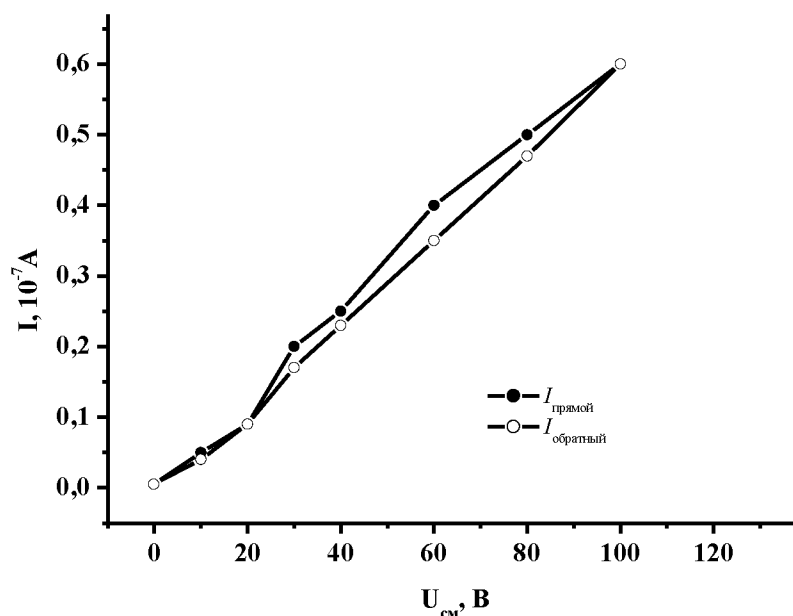


Рис.43 Вольтамперные характеристики керамики CdTe

По полученным данным было рассчитано удельное сопротивление, значение которого составляет 10^{10} Ом×см и превышает соответствующее значение для монокристаллических образцов на два порядка.

В ходе аналогичных исследований керамики $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ было получено значение удельного сопротивления порядка 10^{10} Ом×см.

Эти данные характеризуют исследуемые материалы как высокоомные и отвечающие требованиям, предъявляемым к полупроводниковым детекторам по наличию низких токов утечки.

Таким образом, были изучены изменения фазового состава и механических свойств в зависимости от условий деформирования и отжига, а также исследована микроструктура, формирующейся при деформации и рекристаллизации. Помимо механических свойств были рассмотрены оптические и электрические характеристики новых керамических материалов CdTe и $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$, полученных по нанопорошковой технологии.

Глава 4. Области применения керамик из CdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe, полученных по нанопорошковой технологии.

В связи с проблемой создания элементов оптоэлектроники, инфракрасной оптики, а также детекторов ионизирующих излучений большой интерес вызывают широкозонные полупроводниковые соединения, в частности халькогениды металлов второй группы. Прикладные задачи применения этих материалов диктуют требования к их свойствам. Высокое светопропускание в области прозрачности материала, низкое поглощение света, устойчивость к внешним воздействиям во многом определяются чистотой, степенью структурного совершенства и качеством обработки поверхности материала. Трудности получения совершенных монокристаллов этих соединений связаны с образованием различного рода собственных дефектов, отклонением от стехиометрии, высокой температурой плавления по сравнению с температурой возгонки.

В этой связи развитие новых подходов к изготовлению объемных полупроводниковых материалов представляет научный и практический интерес.

Развитие нанотехнологий позволяет получать материалы с новыми свойствами, удовлетворяющими требованиям для изготовления полупроводниковых приборов. Так, наряду с изучением и дальнейшим развитием известных методов получения микро- и нанокристаллов CdTe [86-89], развиваются технологии вакуумной сублимации при температурах, ниже температуры плавления [90-95], технологии гетероэпитаксиального роста пленок CdTe [96-100], технологии получения объемных материалов из нанопорошка [9,11,12,6,101].

В настоящее время уже разработаны промышленные методы производства поликристаллов химическим осаждением пара (ХОП), из которых получают, например, керамические материалы ZnS и ZnSe с размером зерна не более 100 мкм (компании "Barr&Stroud Limited" и "II-VI Incorporated") с финишной обработкой давлением. Плотность

изготовленных таким образом материалов близка к плотности кристаллов, выращиваемых из расплава, микротвердость в некоторых случаях превосходит на 10-14 % твердость монокристаллов. Способом горячего изостатического прессования удалось получить поликристаллы селенида цинка при температурах 700-1050 °С и давлениях 34-205 МПа [48]. Данная методика позволяет повысить плотность прессуемых образцов и предотвратить образование пор, тем самым позволяя улучшить некоторые оптические характеристики, например, пропускание в ИК-диапазоне. Основным недостатком этого способа является нарушение стехиометрии состава керамики из-за частичного разложения соединений $A^{II}B^{VI}$ на компоненты при температурах выше 300 °С при атмосферном давлении. Кроме того, технология энергозатратная, поскольку требует применения высоких температур и давлений. Сравнение технологии изготовления и свойств двух материалов: теллурида кадмия и селенида цинка оправдано, поскольку их физико-химические характеристики, требуемые для конкретных приложений в технологии полупроводниковых приборов, весьма близки [102].

В предварительных экспериментах получение керамики CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$) прессованием под давлением из микрокристаллов при комнатной температуре на воздухе или при $T = 200$ °С оказалось невозможным из-за значительной пористости, слоистости, низкой прочности получаемых материалов. Приступая к этой работе, мы полагали, что переход к нанометровым размерам частиц порошка приведет к улучшению прочностных характеристик керамики и увеличению плотности прессованных CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Наночастицы CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$), полученные в этой работе, имеют диаметр 7-10 нм, однородны по размеру и практически сферические по форме. Эти качества нанопорошков дают преимущества при прессовании по сравнению с микропорошками этих же соединений, за счет чего удается

получать более плотную керамику при комнатной температуре (без применения повышенных температур, смазок или связующих компонентов).

Благодаря высокой плотности, однородной зеренной структуре керамик, изготовленных из нанопорошков, их свойства, в первую очередь, механические и оптические, выше, чем у керамик из микропорошков CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$).

В настоящей работе были получены керамики из нанопорошков CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0\div 0,2$) различного состава, исследованы оптические и механические свойства полученных материалов.

Наши технологические методики изготовления нанопорошков $A^{II}B^{VI}$ и объемных материалов из них позволяют создавать сравнительно недорогие материалы с физическими свойствами, сопоставимыми со свойствами монокристаллов (таблица 7), что определяет их высокий прикладной потенциал.

Исследования полученных керамик показывают, что эти материалы обладают высоким удельным электросопротивлением, имеют плотность и светопропускание, близкие по своим значениям к параметрам монокристаллов. Поэтому были изготовлены и протестированы опытные образцы и результаты испытаний показали, что полученные материалы способны, в ряде применений, заменить традиционно выращиваемые полупроводниковые кристаллы и могут быть использованы:

- в лазерной оптике;
- при изготовлении детекторов ионизирующих излучений;
- в качестве мишеней (источников испарения) при изготовлении тонких пленок.

Таблица 7 Характеристики монокристаллических и новых объемных материалов

<i>Характеристика</i>	CdTe	
	<i>Монокристалл</i>	<i>ОМ</i>
Плотность	5,85 г/см ³	≥ 5,40 г/см ³
Микротвердость	430 МПа	до 1460 МПа
Светопропускание в диапазоне длин волн 7-25 мкм	до 66 %/см	≥ 60 %/см
Удельное сопротивление	до 5×10 ⁸ Ом×см	до 5×10 ¹⁰ Ом×см
	Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te	
Плотность	5,83 г/см ³	≥ 5,65 г/см ³
Микротвердость	450 МПа	до 1500 МПа
Удельное сопротивление	до 5×10 ¹⁰ Ом×см	до 5×10 ¹⁰ Ом×см

В процессах получения тонких пленок мишенями обычно являются кристаллы, кристаллическая крошка или микропорошок, однако это достаточно дорогостоящие источники испарения, содержащие некоторое количество примесей, влияющих на качество пленки. Использование полученных нами керамик CdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe (x=0÷0,2), в которых значительно ниже содержание примесей при более низкой себестоимости, позволит удешевить технологию изготовления и получать более чистые пленки.

Разработанная технология получения керамических материалов из нанопорошков CdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe позволяет упростить процессы производства и снизить себестоимость элементов для фильтрующей, проходной и фокусирующей оптики ИК-диапазона.

Исследование светопропускания в ИК диапазоне полученных керамик CdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe подтверждает возможность применения этих материалов для создания фильтров и других элементов оптики. В частности, образцы керамики CdTe имеют светопропускание в диапазоне длин волн 7-25 мкм до

60 %/см, что несколько ниже, чем у монокристаллических образцов того же состава высокого качества, но, тем не менее, достаточно высоко для использования в элементах проходной, световыводящей и фокусирующей ИК-оптики.

На основании результатов измерения электросопротивления, ВАХ (рис. 37) и энергетических спектров полученных керамик CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ можно сделать вывод о перспективности их применения при создании детекторов ионизирующих излучений.

Полупроводниковые детекторы применяются при таможенном контроле, проверке отработанного ядерного топлива, контроле за хранением ядерных отходов, в рентгеновской томографии, физике космических исследований и экспериментальной ядерной физике.

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

4. 1. Изготовление и тестирование опытных образцов детекторов и фильтров из керамических материалов CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Нами были изготовлены опытные образцы керамик для испытаний в поверхностно-барьерных детекторах α -излучения. Перспективность CdTe для изготовления детекторов ионизирующих излучений обусловлена большой шириной запрещенной зоны ($E_g = 1,47$ эВ), достаточно высокой подвижностью электронов ($m_e = 1100$ см²/(В·с)) и дырок ($m_h = 100$ см²/(В·с)) при комнатной температуре, большим эффективным атомным номером ($Z_{эф} = 48,52$). Особый интерес представляет тройное соединение теллурид цинка

кадмия, который стал первым широкозонным материалом, для изготовления неохлаждаемых детекторов α - и γ -излучения.

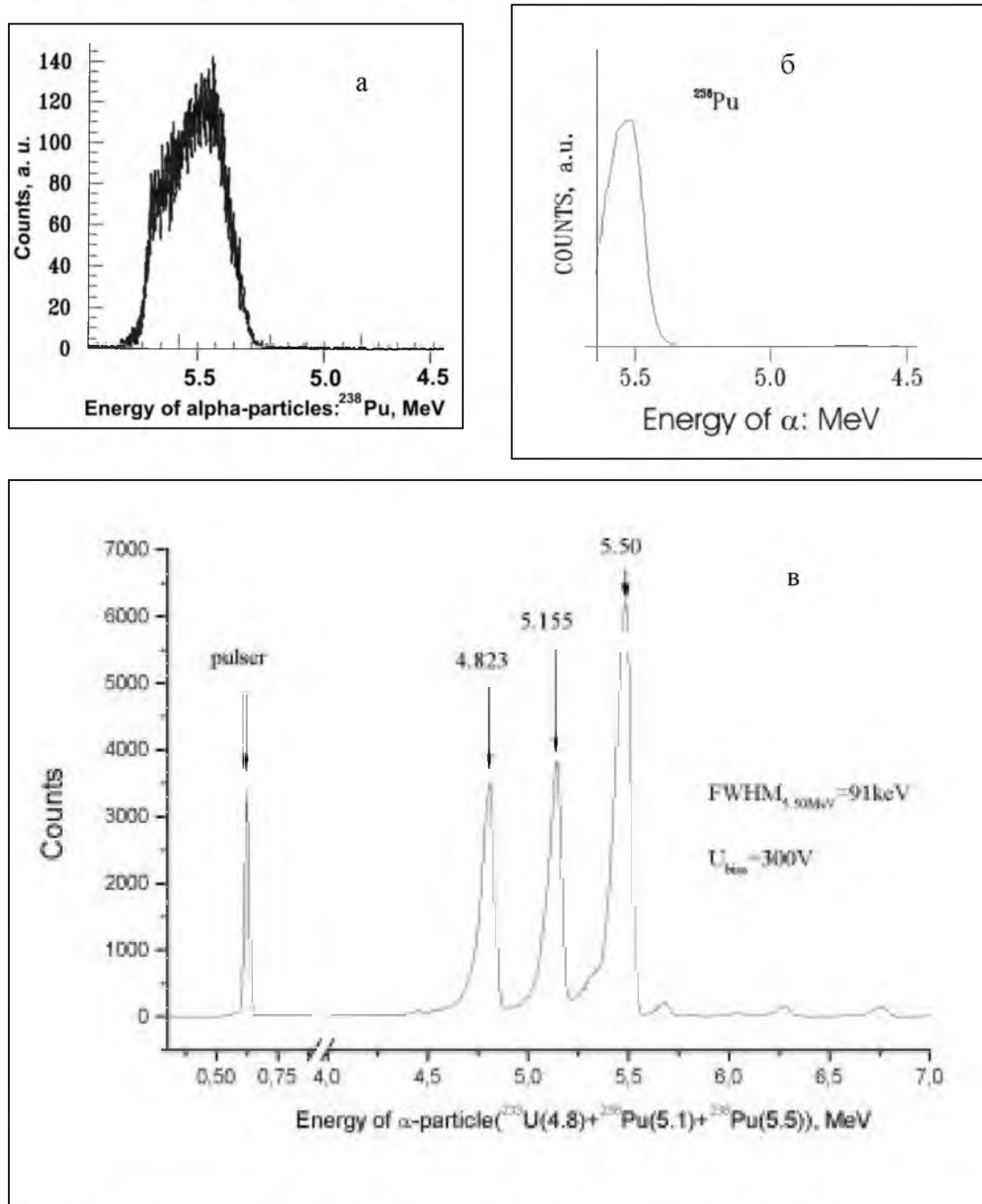


Рис.44 Энергетические спектры (зависимость числа импульсов от энергии α -излучения, падающего на образец керамики) поверхностно-барьерных детекторов из
 а – керамического материала CdTe, изготовленного по нанопорошковой технологии;
 б- керамического материала $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ изготовленного по нанопорошковой технологии;
 в – монокристаллического $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$

По сравнению с детекторами, изготовленными из монокристаллов CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$, изделия из керамики обладают не менее высоким электросопротивлением, что обеспечивает низкий ток утечки, они обладают приемлемым разрешением и чувствительностью сравнимой с монокристаллами.

Из приведенных рисунков (Рис. 44а, б) видно, что эти материалы могут использоваться в качестве детекторов α -излучения. При этом себестоимость изготовления детектора из керамики (в лабораторных условиях) в 7-8 раз ниже, чем из монокристалла.

Еще одним полезным применением новых керамических материалов в оптике являются светофильтры. Важными критериями для выбора материала фильтра являются требования к его физико-механическим свойствам, стабильности его характеристик в различных условиях работы. К числу немаловажных факторов определяющих эффективность материала для фильтра следует отнести технологичность и стоимость. Нами были разработаны несколько видов фильтров [5], работающих в ИК, ближнем ИК и видимом диапазоне: оптические фильтры из керамик CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$, изготовленные на основе нанопорошков и светофильтры, изготовленные осаждением нанопорошка соединений Cd-Zn-Te на кристаллическую подложку ZnTe. На Рис. 45 показан вид широкополосного аттенюатора из керамики и спектр пропускания для одного из составов $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Видно, что примесное размытие коротковолнового края области прозрачности у керамики меньше, чем у монокристаллического фильтра, а светопропускание в видимом диапазоне сравнимо с уровнем для монокристалла. Таким образом, фильтры-аттенюаторы из керамики по оптическим свойствам не хуже аналогичных фильтров из монокристаллов при существенно более низкой себестоимости изготовления.

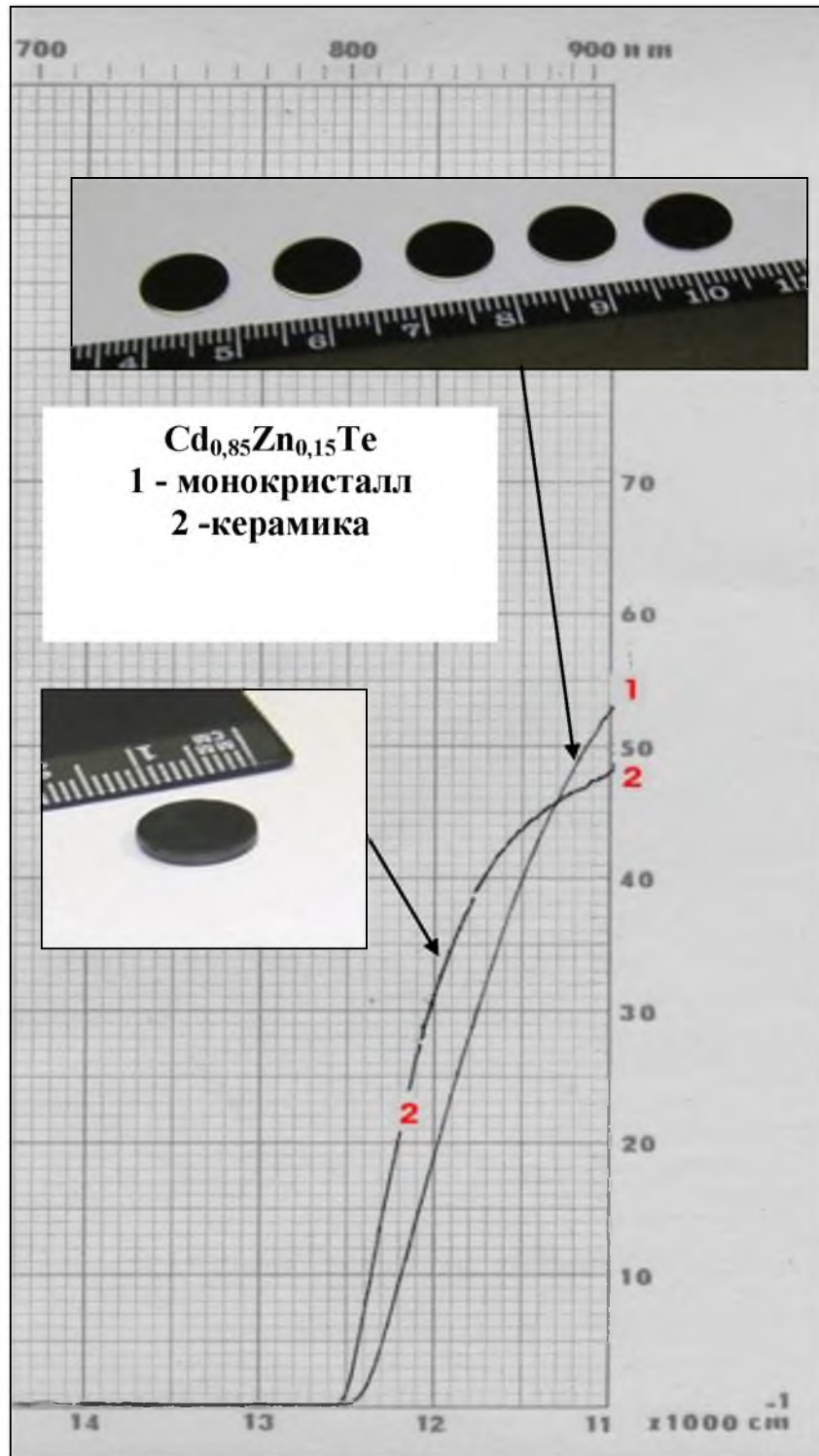
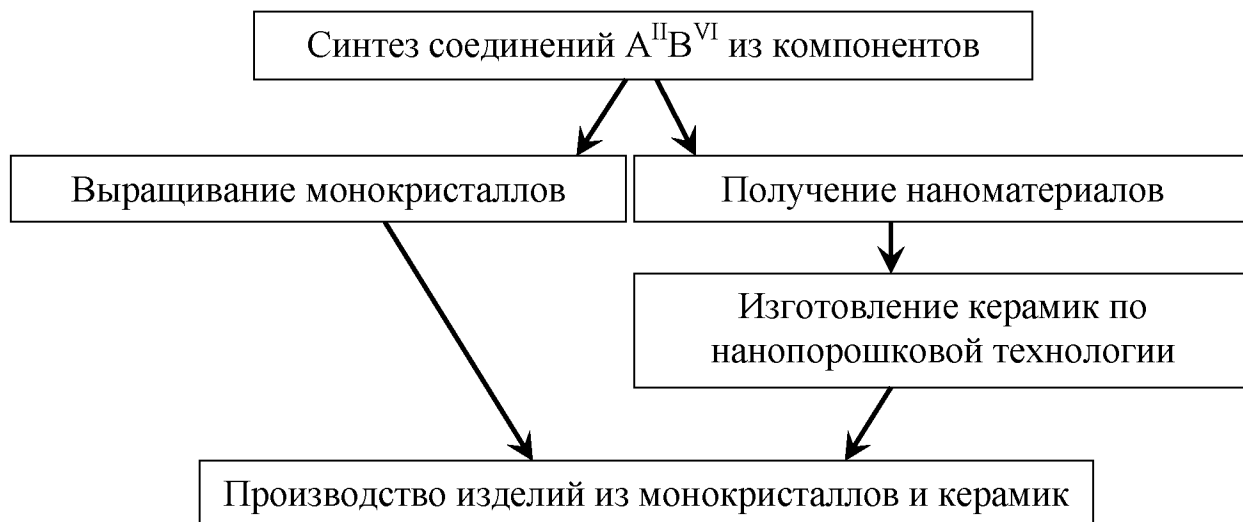


Рис.45 Спектры пропускания широкополосных аттенуаторов из керамики (2) и монокристалла $Cd_{0,85}Zn_{0,15}Te$ (1)

Таким образом, полученная нами керамика $CdTe$ и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ способна частично заменить монокристаллические материалы, традиционно

используемые в ИК-оптике и для изготовления детекторов ионизирующих излучений.

На базе разработок и исследований, описанных в диссертации, спланировано комплексное производство халькогенидов металлов, которое должно включать следующие стадии:



Технологическую основу такого производства должны составить как разработанные ранее в ИФТТ РАН методы синтеза и выращивания монокристаллов [19, 22, 78, 79], так и представленные в данной диссертации методы получения нанопорошков и изготовления керамик по нанопорошковой технологии.

Заключение и выводы

- Разработан метод получения из паровой фазы нанокристаллических порошков $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ и получены нанопорошки с содержанием Zn от $x = 0$ до $x = 0,2$ с размером частиц 7-10 нм.
- Найдены условия получения холодным прессованием керамик из нанопорошков CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ с плотностью 5,4 г/см³ для CdTe, что составляет 98% расчетной плотности, и 5,65 г/см³ для $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, что составляет 97% расчетной плотности. Показано, что средний размер зерен керамики CdTe составляет 8 мкм, распределение зерен по размерам однородное; а керамика $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ состоит преимущественно из зерен размерами 5 и 20 мкм. Установлено, что керамики обладают кристаллографической текстурой. Керамика CdTe имеет ярко выраженную двухкомпонентную текстуру – аксиальную $\langle 100 \rangle$ и кубическую $\{100\} \langle 110 \rangle$. Обнаружено, что в керамике $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ текстура выражена гораздо слабее, чем в CdTe.
- Изучен фазовый состав исходного порошка, который содержит стабильную кубическую и метастабильную гексагональную фазы, и полученных керамик. Показано, что в керамике CdTe происходит полиморфное превращение вюрцит-сфалерит, которое заканчивается при давлениях 650 МПа. Обнаружено, что прессованная керамика $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ содержит до 5 % метастабильной гексагональной фазы. Показано, что при прессовании и термической обработке керамических материалов, полученных из нанокристаллических порошков CdTe и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, происходит полиморфное превращение вюрцит-сфалерит.
- Изучены процессы рекристаллизации при отжиге прессованных керамик. Показано, что отжиг приводит к рассеянию текстур и росту зерен. Установлено, что отжиг положительно влияет на пластичность керамики $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ вследствие повышения однородности

распределения зерен по размерам. Обнаружено, что рост зерен при рекристаллизации CdTe такого влияния не оказывает. Выявлено, что механическими свойствами и размером зерен полученных керамик можно управлять, меняя условия прессования, подвергая их термообработке.

- Показано, что полученные образцы керамики обладают высоким удельным электрическим сопротивлением до 10^{10} Ом×см и высоким светопропусканием 55 %/см в диапазоне длин волн от 5 до 25 мкм, что делает эти материалы перспективными для применения в ИК-технике и детекторах ионизирующих излучений.
- Экспериментально показана перспективность применения керамик на основе нанопорошка $Cd_{1-x}Zn_xTe$ в детекторах α -излучения и изготовлены опытные образцы оптических фильтров из CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Литература

- [1] Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, В. В. Кведер, Д. Н. Борисенко, А. В. Тимонина, А. С. Лысиков // Деформация и разрушение материалов, 2007, № 12, с. 38-42.
- [2] A. V. Bazhenov, T. N. Fursova, N. N. Kolesnikov, D. N. Borisenko, A. V. Timonina, A. N. Turanov, V. E. Baulin, P. V. Dolganov, Yu. A. Osip'yan // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2007, v. 71, N 5, p. 660-662.
- [3] N. N. Kolesnikov, D. N. Borisenko, E. B. Borisenko, A. V. Timonina, and V. V. Kveder // Journal of Nanomaterials, 2009, v. 2009, Article ID 126354, 3 pages, 2009. doi:10.1155/2009/126354.
- [4] Н.Н. Колесников, В.К. Гартман, В.В. Кведер, Д.Н. Борисенко, Е.Б. Борисенко, А.В. Тимонина. Способ получения нанопорошка теллурида цинка-кадмия с составом $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$. Патент РФ № 2307785, 2007.
- [5] Н.Н. Колесников, Е.Б. Борисенко, А.В. Тимонина, В.В. Кведер, Д.Н. Борисенко, В.К. Гартман. Способ изготовления оптического фильтра. Патент РФ № 2308061, 2007.
- [6] Н.Н. Колесников, В.В. Кведер, Е.Б. Борисенко, Д.Н. Борисенко, В.К. Гартман, А.В. Тимонина. Способ получения объемного теллурида цинка-кадмия холодным прессованием. Патент РФ № 2318928, 2008
- [7] Н.Н. Колесников, В.В. Кведер, Е.Б. Борисенко, Д.Н. Борисенко, А.В. Тимонина. Способ получения наностержней селенида кадмия Патент РФ № 2334836, 2008.
- [8] А.В. Тимонина Объемные материалы из $CdTe$ и $Cd_{1-x}Zn_xTe$, полученные по нанопорошковой технологии, предназначенные для применения в оптике ИК диапазона. Школа молодых ученых «Нанопизика и наноэлектроника - 2008», приглашенный стендовый доклад

- [9] Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, В. К. Гартман, А. В. Тимонина. Перспективные керамические материалы из нанопорошков широкозонных полупроводников для создания детекторов ионизирующих излучений. Материалы международного форума «Инновационные технологии и системы», 26-30 сентября 2006 г., Минск, с. 147-149.
- [10] А.В. Баженов, Т.Н. Фурсова, Н.Н. Колесников, Д.Н. Борисенко, А.В. Тимонина, А.Н. Туранов, В.Е. Баулин, П.В. Долганов, А.С. Аронин, Ю.А. Осипьян. Электронные и колебательные спектры геля из одностенных углеродных нанотрубок в ионной жидкости. Труды 9-го международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов (Order, disorder and properties of oxides)», 19-23 сентября, п. Лоо, с. 176-179.
- [11] Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, В. В. Кведер, В. К. Гартман, А. В. Тимонина. Керамические материалы из нанокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Deformation and fracture of materials – DFM2006, Moscow, 2006, v. 1, с. 394-397.
- [12] Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, В. В. Кведер, А. В. Тимонина, Б. А. Гнесин. Влияние условий деформации и отжига на микроструктуру керамики $Cd_{1-x}Zn_xTe$, изготовленной из нанопорошка. Сб. материалов XVII Петербургских чтений по проблемам прочности, 2007, часть 2, с. 84-86.
- [13] Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, С. И. Божко, А. В. Тимонина, В. К. Гартман. Влияние условий роста на совершенство кристаллов GaSe, полученных их расплава. Труды 10-го международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов. (Order, disorder and properties of oxides)», 12-17.09.07, п. Лоо, с. 81-83.
- [14] N. N. Kolesnikov, E. B. Borisenko, V. V. Kveder, D. N. Borisenko, A. V. Timonina, A. S. Lysikov. The effect of annealing on microstructure

- and phase composition of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ceramic material made of nanopowder. Abstracts of the Second Int. Conf. "Deformation and fracture of materials and nanomaterials – DFMN2007", p. 233.
- [15] Л. С. Фоменко, С. В. Лубенец, Е. Б. Борисенко, А. В. Тимонина, Н.Н. Колесников. Микромеханические свойства керамики CdTe. Конференция НАНСИС-2007, Киев 2007, с. 4.
- [16] Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, А. В. Тимонина, Д. Н. Борисенко, С.И. Божко. Наноразмерные структурные дефекты в деформированных кристаллах ZnSe. Материалы XLVII международной конференции «Актуальные проблемы прочности», 2008, часть 2, с.142-145.
- [17] И.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин Полупроводниковые твердые растворы и их применение АПВ VI. – М.: Воениздат, 1982, гл.3, с.155-191.
- [18] В.Р. Карась Перспективные материалы для окон CO₂ –лазеров.- Обзорная информация НИИТЭХИМ, сер. Монокристаллы, 1978 г., с.51
- [19] Н. Н. Колесников, А.В. Тимонина. // Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники. 2010, № 2, с. 24-28.
- [20] E. Kaldis // J. Phys.Chem.Solids, 1965, v.26, №12, pp. 1702-1705
- [21] W.W. Piper , S.J. Polish // J. Appl. Phys.– 1961. – v32. – N7. – p1278-1279.
- [22] N. N. Kolesnikov, M. P. Kulakov, A. V. Fadeev // Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorgan. Mater., 1986, v. 22, N 3, pp. 395-398.
- [23] R.T. Linch // J. Appl. Phys.-1962.-V.33.-N3.-P.1009-1011
- [24] I. Teramoto / I. Teramoto // Phylos. Mag.-1963.-V.8.-P.357-366., I. Teramoto // Phylos. Mag.-1963.-V.8.-P.1593-1596
- [25] D.H. Mash and F. Firth / D.H. Mash and F. Firth // J. Appl. Phys.-1963.-V.34.-P.3636
- [26] A. Dreeben // J. Appl. Phys.-1964.-V.35.-P.2549

- [27] J. Chikawa and T. Nakayama // J. Appl. Phys.-1964.-V.35.-P.2493-2501.
- [28] P.D. Fochs and B. Lunn // J. Appl. Phys.-1963.-V.34.-P.1762-1766
- [29] М.П. Кулаков, Ж.Д. Соколовская // Изв. АН СССР. Неорг. материалы.-1985.-Т.21.-N1.-С.20-25.
- [30] М.П. Кулаков, В.П. Голенко // Изв. АН СССР. Неорг. материалы.-1975.-Т.11.-N7.-С.1196-1200
- [31] S.Y. Li, C.Y. Lee, T.Y. Tseng // Journal of Crystal Growth.-2003.-V.247.-P.357-362.
- [32] X.C. Wu, Y.R. Tao // Journal of Crystal Growth.-2002.-V.242.-P.309-312.
- [33] Y. Wang, L.Zhang, C. Liang et al. // Chem. Phys. Lett.-2002.-V.357.-P.314-318.
- [34] X.M. Meng, J. Liu, Y. Jiang et al. // Chem. Phys. Lett.-2003.-V.382.-P.434-438
- [35] H.J. Yuan, S.S. Xie, D.F. Liu et al. // Journal of Crystal Growth.-2003.-V.258.-P.225-231
- [36] Y.-C. Zhu, Y. Bando // Chem. Phys. Lett.-2003.-V.377.-P.367-370.
- [37] C.N.R. Rao, A. Govindaraj, F.L. Deepak et al. // Appl. Phys. Lett.-2001.-V.78.-N13.-P.1853-1855
- [38] W.T. Nichols, J.W. Keto, D.E. Henneke et al. // Appl. Phys. Lett.-2001.-V.78.-N8.-P.1128-1130.
- [39] T. Tsuzuki, J.Ding, P.G. McCormick // Physica B.-1997.-V.239.-P.378-387.
- [40] H. Mattoussi, L.H. Radzilowski, B.O. Dabbousi et al. // J. Appl. Phys.-1998.-V.83.-N12.-P.7965-7974.
- [41] X. Peng, L. Manna, W. Yang et al. // Nature.-2000.-V.404.-P.59-61.
- [42] M.A. Hines and P. Guyot-Sionnest // J. Phys. Chem.-1996.-V.100.-P.468-471.

- [43] L.E. Brus // The Journal of Chemical Physics.-1984.-V.80.-N9.-P.4403-4409.
- [44] J.H. Zhan, X.G. Yang, S.D. Li et al. // Journal of Crystal Growth.-2000.-V.220.-P. 231-234.
- [45] T. Tanigaki, Y. Saito, T. Nakada, N. Tsuda, // Journal of Nanoparticle Research. - 2002. - v.4. - pp. 3–90.
- [46] R. Maity, K.K. Chattopadhyay // Journal of Nanoparticle Research. - 2006, v. 8 – pp.125-130
- [47] T. Tanigaki, Y. Saito, T. Nakada¹, N. Tsuda, C. Kaito // Journal of Nanoparticle Research. – 200. - v. 4. - pp.83–90
- [48] Ch. B. Willingham, J. Pappis, “Optical Element, Especially of Zinc Sulphide or Selenide, Having Improved Optical Quality”, UK Patent Application No GB2090237 A, 1982
- [49] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu et al. // Appl. Phys. Lett.-1997.-V.70.-P.2230
- [50] M.T. Björk, B.J. Ohlsson, T. Sass et al. // Appl. Phys. Lett.-2002.-V.80.-P.1058
- [51] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick et al. // Science.-2001.-V.292.-P.1897
- [52] Y.S. Lee, T.Y. Tseng, J. Mater // Sci. Mater. Electron.-1998.-V.9.-P.65
- [53] S. Hotchandani, P.V. Kamat // J. Phys. Chem.-1992.-V.96.-P.6834
- [54] P.V. Kamat, B. Patrick // J. Phys. Chem.-1992.-V.96.-P.6829
- [55] U. Koch, A. Fojtik, H. Weller et al. // Chem. Phys. Lett.-1988.-V.122.-P.507
- [56] W.G. Becker, A.J. Bard // J. Phys. Chem.-1983.-V.87.-P.4888
- [57] H.C. Youn, S. Baral, J.H. Fendler // J. Phys. Chem.-1988.-V.92.-P.6320
- [58] M.F. Finlayson, K.H. Park, N. Kakuta et al. // J. Lumin.-1988.-V.39.-P.205
- [59] Y.M. Tricot, J.H. Fendler // J. Phys. Chem.-1986.-V.90.-P.3369

- [60] P.V. Kamat, N.M. Dimitrijevic, R.W. Fessenden // J. Phys. Chem.-1987.-V.91.-P.396
- [61] A.I. Ekimov, I.A. Kudryavtsev, M.G. Ivanov et al. // J. Lumin.-1990.-V.46.-P.83
- [62] Y. Nosaka, K. Tanaka, N. Fujii // J. Appl. Polym. Sci.-1993.-V.47.-P.1773
- [63] N.M. Dimitrijevic // J. Chem. Soc., Faraday Trans.-1987.-V.83.-P.1193
- [64] K.R. Gopidas, P.V. Kamat // Mater. Lett.-1990.-V.9.-P.372
- [65] M. Gao, J. Sun, E. Dulkeith et al. // Langmuir.-2002.-V.18.-P.4098-4102
- [66] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal et al. // Nature.-2003.-V.421.-P.241-245
- [67] L. G. Wang, S. J. Pennycook, S. T. Pantelides // Phys. Rev. Lett.-2002.-V.89.-075506
- [68] E.O. Hall // Proc. Phys. Soc. B (London).-1951.-V.64.-N9(381B).-P.747
- [69] N.J. Petch // J. Iron Steel Inst.-1953.-V.174.-N1.-P.25
- [70] R.L. Coble // Appl. Phys.-1963.-V.34.-N6.-P.1679
- [71] R.W. Siegel, G.E. Fougere // Nanostruct. Mater.-1995.-V.6.-N1-4.-P.205
- [72] H. Hahn, K.A. Padmanabhan // Nanostruct. Mater.-1995.-V.6.-N1-4.-P.191
- [73] R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov // Mater. Sci. Eng. A.-1993.-V.168.-P.141
- [74] F. Wakai, S. Sakagushi, Y. Matsuno // Advanced Ceram. Mater.-1986.-V.1.-N3.-P.259
- [75] J.-G. Wang, R. Raj // J. Am. Ceram. Soc.-1984.-V.67.-N6.-P.385
- [76] J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter // Nature.-1987.-V.330.-N6148.-P.556

- [77] Ch. B. Willingham, J. Pappis. Optical Element, Especially of Zinc Sulphide or Selenide, Having Improved Optical Quality. UK Patent Application No GB2090237 A, 1982
- [78] Н.Н. Колесников Получение из расплава и исследование состава и свойств кристаллов некоторых соединений А2В6: Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. - Черноголовка, 1988.-180 с.
- [79] N.N. Kolesnikov, R.B. James, N.S. Berzigiarova, M.P. Kulakov. HPVB and HPVZM shaped growth of CdZnTe, CdSe and ZnSe crystals. X-ray and gamma-ray detectors and applications IV. Proc. SPIE.-2002.-V.4787.-P.93-104.
- [80] Д.Н. Борисенко Получение и исследование свойств углеродных наноматериалов и нанокристаллов широкозонных полупроводников: Диссертация на соискание ученой степени канд.тех.наук. – Черноголовка, 2005. – 169с.
- [81] Wanwan Li, Wenbin Sang, Fang Wanwan Li, Jihua Min, Fang Yu, Bin Zhang and Kunsu Wang. // Semiconductor Science and Technology. - 2002. – v. 17. – L.55-58
- [82] Н.Н. Колесников, В.В. Кведер, Е.Б. Борисенко, Д.Н. Борисенко, В.К. Гартман. Способ химического травления теллурида кадмия. Патент РФ № 2279154, 2006
- [83] M. P. Kulakov, and I. V. Balyakina // J. of Crystal Growth. 1991. V.113. P.653.
- [84] D. J. Olego, J. P. Faurie, S. Sivananthan, and P. M. Raccah, // Appl.Phys. L&t. 47, 1985 pp. 1172
- [85] N.N. Kolesnikov, V.V.Kveder, R.B. James, D.N. Borisenko, M.P. Kulakov, // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2004, A527, pp. 73-75
- [86] А. Байдуллаева, А.И. Власенко, П.Е. Мозоль // ФТП.-1997.-Т.31.-№12-С.1428-1430.

- [87] И.А. Клименко, В.П. Мигаль // ФТП.-2002.-Т.36.-Вып.4-С.397-400.
- [88] Л.А. Косяченко, И.М. Раренко, З.И. Захарчук и др. // ФТП.-2003.-Т.37.-Вып.2.-С.238-472.
- [89] V. Komar, A. Getkin, D. Nalivaiko et al. // Nuclear Instr. and Methods in Physics Research A.-2001.-V.458.-P.113-122.
- [90] Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, С.А. Медведев, А.Ф. Плотников // ФТП.-2001.-Т.35.-Вып.10.-С.1192-1196.
- [91] В.С. Багаев, В.В. Зайцев, Ю.В. Клевков и др. // ФТТ.-2001.-Т.43.-Вып.10.-С.1779-1784.
- [92] С.А. Медведев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов и др. // ФТП.-2002.-Т.36.-Вып.8.-С.937-940.
- [93] Ю.В. Клевков, В.П. Мартовицкий, С.А. Медведев // ФТП.-2003.-Т.37.-Вып.2.-С.129-133.
- [94] В.В. Ушаков, Ю.В. Клевков // ФТП.-2003.-Т.37.-Вып.9-С.1067-1071.
- [95] В.В. Ушаков, Ю.В. Клевков // ФТП.-2003.-Т.37.-Вып.11-С.1298-1302.
- [96] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин // ФТТ.-1997.-Т.39.-№2.-С.382-386.
- [97] А.П. Беляев, В.П. Рубец, М.Ю. Нуждин, И.П. Калинин // ФТТ.-2001.-Т.43.-Вып.4-С.745-749.
- [98] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин // ЖТФ.-2001.-Т.71.-Вып.4-С.133-135.
- [99] А.П. Беляев, В.П. Рубец, М.Ю. Нуждин // ФТП.-2003.-Т.37.-Вып.6-С.671-673.
- [100] А.П. Беляев, В.П. Рубец, М.Ю. Нуждин, И.П. Калинин // ФТП.-2003.-Т.37.-Вып.6-С.641-643

- [101] Н.Н. Колесников, В.В. Кведер, Е.Б. Борисенко, Д.Н. Борисенко, В.К. Гартман. Способ получения объемного теллурида кадмия прессованием. Патент РФ № 2278186, 2006
- [102] N.N. Kolesnikov, R.B. James, N.S. Berzigiarova, M.P. Kulakov. HPVB and HPVZM shaped growth of CdZnTe, CdSe and ZnSe crystals. X-ray and gamma-ray detectors and applications IV. Proc. SPIE.-2002.-V.4787.-P.93-104
- [103] Н.Н.Колесников, В.В. Кведер, Е.Б. Борисенко, Д.Н. Борисенко. Оптический фильтр. Патент РФ № 2331907, 2008.
- [104] S. K. Kailasa, K. Kiran, H. F. Wu. Comparison of ZnS semiconductor nanoparticles, capped with various functional groups. Anal. Chem., 2008, 80 (24), pp. 9681-9688.
- [105] Н. Н. Колесников, В. В. Кведер, Д. Н. Борисенко. Способ получения углеродных нанотрубок. Патент РФ № 2311338, 2006.
- [106] Колесников Н.Н., Борисенко Е.Б., Борисенко Д.Н., Тимонина А.В., Кведер В.В., “Выращивание трубок сульфида цинка, армированных углеродными волокнами”, Труды VII Международной Российско-Казахстанско-Японской Научной Конференции “Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов, Волгоград 2009”, под ред. Л.В. Кожитова, Москва:МГИУ (2009), с. 241-243.
- [107] Тимонина А.В., Колесников Н.Н., Борисенко Е.Б., Борисенко Д.Н. «Новые керамические материалы на основе нанопорошков соединений АІВVI для оптики, оптоэлектроники и детекторов ионизирующих излучений», Сборник тезисов докладов участников Второго международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, Москва 2009, с.463.
- [108] Kolesnikov N. N., E. B. Borisenko, V. V. Kveder, D.N. Borisenko, A.V.

- [109] Timonina, B.A. Gnesin. Semiconductor Ceramic Materials Produced from $A^{II}B^{VI}$ Nanopowders. In: Nanomaterials: New Research Developments. Ed. by E. I. Pertsov. ISBN: 978-1-60456-300-9. Nova Publishers, NY, USA, 2008, pp.49-65.
- [110] Тимонина А.В., Борисенко Д.Н., Кведер В.В., Колесников Н.Н., Брантов С.К. // Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники. 2010, № 4, с. 38-43
- [111] Колесников Н. Н., Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, А. В. Тимонина, “Керамические материалы на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ для оптических применений” // Труды VIII Международной Конференции “Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов” Алматы, 9-10 июня 2011 г., с. 413-420.