ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА ИМЕНИ Ю.А. ОСИПЬЯНА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Борисенко Елена Борисовна

Фазовые превращения и рекристаллизация галогенидов и халькогенидов металлов

Специальность 01.04.07- физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Черноголовка 2021

Оглавление

Введ	ение5	
<u>Глава 1</u> . Фазовые переходы и структурные изменения в кристаллах галогенидов		
	металлов, связанные с пластической деформацией, обработкой	
	давлением, термообработкой24	
1.1.	Пластическая деформация и рекристаллизация чистых и легированных	
	стронцием кристаллов хлорида калия. Старение в ходе рекристаллизации	
	кристаллов KCl:Sr. Влияние влажности на структуру и механические	
	свойства хлорида калия24	
1.2.	Рекристаллизация после полиморфного превращения под	
	давлением чистых и легированных стронцием кристаллов хлорида	
	калия	
1.3.	Фазовый переход из кубической в орторомбическую фазу кристаллов	
	фторида свинца, стимулированный деформацией56	
1.4.	Локализация пластической деформации в кристаллах LiF, KCl60	
1.5.	Выводы	
Глава	а 2. Фазовые превращения и микроструктура керамических материалов	
	полученных из нано- и микро- порошков халькогенидов металлов69	
2.1.	Задачи получения новых объемных материалов AIIBVI	
2.2.	Фазовые превращения и микроструктура керамического материала при	
	холодном прессовании нанопорошка теллурида кадмия71	
2.3.	Фазовые превращения и микроструктура при холодном прессовании и	
	последеформационном отжиге керамического материала из нано- и	
	микропорошка теллурида цинка-кадмия81	
2.4.	Фазовые превращения и микроструктура при холодном прессовании и	
	последеформационном отжиге керамического материала из нанопорошка	
	селено-теллурида цинка93	
2.5.	Фазовый состав, микроструктура и некоторые свойства керамики	
	прессованной из микропорошка теллурида свинца109	
2.6.	Выводы118	

Глав	<u>а 3</u> . Структура и свойства монокристаллов теллурида цинка-кадмия	
	выращенных из расплава в условиях гравитации и	
	микрогравитации120	
3.1.	Методы выращивания монокристаллов халькогенидов цинка и кадмия из	
	расплава120	
3.2.	Влияние микрогравитации на структуру и некоторые свойства	
	монокристаллов теллурида цинка-кадмия121	
3.3.	Выводы135	
Глав	<u>а 4.</u> Фазовые превращения и дефекты кристаллической структуры в	
	халькогенидах галлия и других слоистых полупроводниках136	
4.1.	Структура, свойства и применение кристаллов соединений AIIIBVI,	
	выращенных из расплава136	
4.2.	Кристаллы GaSe выращенные из расплава. Послойный и дендритный	
	рост, дефекты структуры137	
4.3.	Фрактальный характер дендритов в кристалла GaSe145	
4.4.	Фазовые превращения в легированных серой или эрбием кристаллах	
	GaSe, выращенных из расплава. Кристаллическая структура и дефекты	
	кристаллической решетки149	
4.5.	Механические свойства слоистых халькогенидов галлия. Возможности	
	измерений твердости микро- и наноиндентированием175	
4.6.	Кристаллы GaTe выращенные из расплава. Дендритная ликвация.	
	Полиморфные превращения в кристаллах187	
4.7.	Структурное и магнитное упорядочение слоистых полупроводников	
	CrNb ₃ S ₆ 198	
4.8.	Выводы	
38	аключение	
C	писок сокращений и условных обозначений	
Литература21		
Приложения		

Введение

С 70-х годов прошлого века кристаллы галогенидов щелочных металлов широко используются в лазерной оптике, поскольку они имеют высокое пропускание в ИК диапазоне, очень низкий коэффициент поглощения и сравнительно низкую цену [1-5]. Кристаллы полупроводниковых соединений халькогенидов металлов AIIBVI и AIIIBVI также широко используются в лазерной оптике ИК диапазона [6-9]. Помимо этого, ряд кристаллов AIIBVI, как бинарных, так и тройных соединений, такие как теллурид кадмия, теллурид цинка, теллурид цинка-кадмия, селено-теллурид шинка оказались перспективным материалами для счетчиков ионизирующих излучений, по многим показателям превосходящими традиционные материалы детекторов, такие как кремний и германий [10-12]. Кристаллы халькогенидов галлия оказались востребованными в оптике в качестве фотодетекторов [13], также нецентросимметричные GaSe, GaS, обладающие оптической нелинейностью, используют в качестве параметрических конвертеров в ИК и ТГц диапазонах благодаря их высокой эффективности преобразования частот [14-20]. В этой связи становятся актуальными не только задачи улучшения оптических, механических и других характеристик этих материалов, но также важно иметь представление о том, как их свойства изменяются со временем в тех или иных реальных условиях использования. Этими потребностями и определяются цели данной работы, связанные с изучением возможностей повышения свойств кристаллов за счет контроля условий выращивания, легирования, а также последующих обработок, включающих пластическую деформацию, всестороннее сжатие под высоким давлением, термообработку. Важным аспектом для понимания причин изменения свойств кристаллов является воздействий исследование влияний перечисленных на микроструктуру, фазовый состав, как непосредственно сразу после этих воздействий, так и с течением времени в условиях, типичных для применений этих материалов.

Начиная с 30-х годов прошлого века, пластическую деформацию в ионных кристаллах с решеткой типа NaCl исследовали как на модельном

объекте [21]. С развитием представлений о дислокациях, как о дефектах кристаллической структуры, играющих основную роль В процессах пластической деформации, эти исследования в щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК) получили дальнейшее развитие [22-28]. Было проведено множество экспериментов по изучению влияния внешних полей, электрического и магнитного на движение дислокаций при деформировании этих материалов (например, [29, 30]). Однако, все эти данные касаются малых степеней деформации, от одиночного до начала множественного скольжения, когда в процессе деформации участвуют несколько дислокационных систем, но не формируются зерна, не образуется поликристалл. Невозможность исследовать поздние стадии деформации была связана с тем, что кристаллы щелочных галоидов хрупкие, и разрушаются при малых деформациях при комнатной температуре и выше. В дальнейшем, были найдены условия нагружения кристаллов NaCl при повышенных температурах, которые позволили достичь значительных степеней деформации 50-80% [3, 31, 32] и проследить за процессами полигонизации и динамической рекристаллизации в ходе деформирования [32-34]. Тем не менее, вопрос возможности деформирования этих кристаллов до больших степеней без разупрочнения оставался открытым. Также малоизученным оставался вопрос статической рекристаллизации после пластической деформации [33]. Был проведен ряд исследований касающихся влияния примесей на процессы упрочнения и разупрочнения в ходе деформирования ионных кристаллов [3, 35], а также на разделение по температурным интервалам областей полигонизации И динамической рекристаллизации [32]. Однако, оставались неизученными процессы старения в легированных кристаллах после пластической деформации (ПД) ЩГК и влияния выделяющихся вторичных фаз на кинетику рекристаллизации. Такие исследования, проводимые в рамках данной работы, нацелены на поиск легирующих добавок, режимов деформации ЩГК, при которых удалось бы достичь более высоких, чем у монокристаллов показателей, к примеру, повысить механическую прочность, не повышая коэффициент поглощения в

ИК диапазоне, т.е. не ухудшив при этом оптических свойств. Наряду с исследованиями возможности упрочнения с помощью пластической деформации, было изучено влияние всестороннего гидростатического сжатия на структуру и свойства кристаллов с решеткой типа NaCl. Известно, что в определенном диапазоне давлений происходит полиморфное превращение (ПП) в решетку типа CsI, которое является обратимым [36-40]. В данной работе было показано, что в некотором диапазоне давлений возможно неполное полиморфное превращение под высоким давлением (ВД) в чистых и легированных стронцием кристаллах KCl, которое является не полностью обратимым [137]. Достигнутый при обработке давлением эффект упрочнения оказался недолговечным, но причины этого к началу данных исследований не были установлены. Интересно было использовать накопленный опыт для изучения кинетики рекристаллизации, старения после ПД и воздействия ВД и с целью разработки схем легирования и послеростовых обработок кристаллов типа KCl, NaCl, LiF, обеспечивающих повышение долговечности и улучшения качеств для использования их в лазерной оптике ИК диапазона.

Еще один ряд соединений, традиционно используемый в ИК лазерной оптике - это полупроводники AIIBVI. Они становятся перспективными материалами практических применений оптики, И В ряде других акустоэлектроники, оптоэлектроники, наноэлектроники, детектирования излучений, ионизирующих 0 свидетельствуют многочисленные чем исследования и разработки проводимые в нашей стране и за рубежом [10-12, 41, 42]. Известны методики получения монокристаллов AIIBVI из расплавов по методу Бриджмена или зонной плавки [43-51], также из раствора в расплаве методом движущейся зоны растворителя, что позволяет понизить температуру кристаллизации [53-57]. Этот метод получил свое развитие и оказался эффективным при выращивании кристаллов этих соединений в условиях микрогравитации [58]. Для получения ряда соединений селенидов и сульфидов металлов были разработаны методы химического осаждения из паровой фазы, позволяющие получать поликристаллические пленки для оптических

применений [59-62], также широко используют метод физического осаждения в газовом транспорте для получения монокристаллических пленок высокой чистоты [63-65]. Однако, развитие новых отраслей с использованием нанотехнологий потребовало дальнейшего развития методик выращивания кристаллов и поиска возможностей создания новых материалов. К началу этих исследований был разработан метод выращивания из паровой фазы путем химического осаждения CdTe в форме нанокристаллов [66]. В рамках данной работы, в том числе и на базе выполненных ранее исследований, предложены способы получения нанопрошков различных бинарных и тройных соединений AIIBVI в широком диапазоне составов и разработаны методы получения объемных материалов из этих нанокристаллических применений [97, 100, 104, 140-145, 147-150, 163, 164].

Интерес к использованию кристаллов халькогенидов галлия в качестве конвертеров частот в ближнем и дальнем ИК ТГц диапазонах, И фотодетекторов, способствовал развитию техник выращивания этих кристаллов из расплава [13-19, 67] и осаждения пленок методом молекулярно-лучевой эпитаксии [68-71, 73], также как и изучению их свойств для практического применения [74-77]. Однако, получить совершенные кристаллы крупных размеров с постоянным стехиометрическим составом довольно сложно из-за разности давлений паров компонентов над расплавом, из-за низкой связанной с плавления преципитацией температуры галлия И ЭТИМ металлических частиц при кристаллизации. В рамках данной работы с использованием имеющихся методик были разработаны условия выращивания из расплава крупногабаритных кристаллов GaSe, чистых и легированных серой или эрбием, а также кристаллов GaTe. Представляют интерес ростовые дефекты В кристаллах селенида и теллурида галлия, которые возникают при неравновесной кристаллизации, о которых нигде не упоминалось до начала этих исследований в 2006 году [153]. В последние годы появился интерес к халькогенидам металлов, в том числе, к полупроводниковым соединениям

AIIIBVI, как к перспективным материалам для нано- и оптоэлектроники [72, 78, 79, 83-85], которые, как и графит, могут быть легко расщеплены благодаря их слоистости до нанометровых толщин, и это открывает новые возможности их применения как светоизлучателей в видимом диапазоне. До сих пор, были известны фазовые переходы в кристаллах GaTe из моноклинной в гексагональную фазу и обратно в тонких пленках, связанные с размерными эффектами [80-84]. В рамках данной работы проводятся исследования такого рода полиморфных превращений в крупных кристаллах теллурида галлия и впервые наблюдаются структурные изменения в объеме.

В ходе приготовления изделий из халькогенидов галлия для конкретных применений требуется их раскалывание, разрезание, расщепление, а также желательна шлифовка и полировка. Это делает особенно важным изучение их механических свойств, которому препятствует слоистая структура этих кристаллов. Механические свойства слоистых кристаллов изучены очень мало [76, 86, 87]. Поэтому возможности микро- и нано- измерений использованные в данной работе для определения характеристик твердости, упругости и пластичности халькогенидов галлия [155, 158] представляют как научный, так и практический интерес.

Актуальность работы определяется потребностями создания материалов для лазерной оптике, нелинейной оптике, оптоэлектронике, применений В детектировании излучений. В настоящее время ведутся активные поиски возможностей управления свойствами полупроводниковых соединений, важных для упомянутых применений. Так, добавление в решетку твердого CdTe определенного раствора количества цинка позволило поднять температуру работы детекторов ионизирующих излучений до комнатной. И это положило начало поискам возможностей создания новых материалов группы AIIBVI с улучшенными характеристиками и менее трудоемкой технологией получения. Управление шириной запрещенной зоны кристаллов AIIIBVI также актуально для нелинейной оптики, для детектирования излучений. В связи с

этим возник интерес к легированию этих кристаллов изовалентными добавками и редкоземельными металлами.

Для практического применения кристаллов лазерной оптики важной характеристикой является их механическая прочность, устойчивость к воздействию окружающей среды. В этой связи получили развитие упрочнения за счет пластической деформации, исследования за счет легирования добавками, не приводящего к увеличению поглощения в ИК диапазоне, исследования влияния влажности на состав И свойства деформированных кристаллов. Важным аспектом практического использования является стабильность свойств кристаллов с течением времени и под воздействием температуры, влажности, внешнего давления. Эти обстоятельства определили одно из направлений работы: исследования рекристаллизации, полиморфных превращений в кристаллических старения, материалах, полученных в диссертации, в первую очередь, ЩГК и халькогенидов металлов.

<u>Цели и задачи работы</u> состояли в научно обоснованном подходе к управлению фазовым составом, микроструктурой и свойствами моно- и поликристаллов ЩГК, AIIBVI, AIIIBVI с помощью разработанных методик получения и последующей обработки для их дальнейшего практического применения.

Для выполнения поставленных целей были определены и последовательно решены следующие задачи:

1. Повышение механических свойств кристаллов щелочных галоидов с помощью легирования и пластической деформации и обеспечение стабильности этих свойств. Для выполнения этой задачи были проведены исследования:

- статической рекристаллизации чистых и легированных кристаллов KCl;

- влияния температуры и влажности на процессы старения после ПД кристаллов KCl:Sr;

- рекристаллизации и старения кристаллов KCl и KCl:Sr после ПП под давлением;

- локализации ПД в кристаллах LiF и KCl.

2. Получение плотной однофазной керамики из нанопорошков соединений CdTe, ZnTe, Cd_{1-x}Zn_xTe, ZnTe_{1-x}Se_x. Для этого были проведены исследования:

- условий холодного прессования (ХП) нанопорошков;

- фазовых превращений при получении и последующей ТО керамических материалов;

- свойств керамики в сравнении с монокристаллами для практических применений в оптике и в материалах детекторов.

3. Исследование влияния микрогравитации на свойства кристаллов Cd_{1-x}Zn_xTe, выращенных из расплава. Было изучено:

- распределение компонентов, плотность и размеры преципитатов теллура, кристаллическая структура, электрические и оптические свойства кристаллов выращенных в наземных и космических условиях.

4. Выбор оптимальных условий выращивания из расплава кристаллов AIIIBVI для оптических применений. Были проведены исследования:

- химического и фазового состава, микроструктуры, оптических и механических свойств кристаллов GaSe выращенных методом вертикальной зонной плавки под давлением аргона;

- роста дендритов и послойного роста при кристаллизации халькогенидов галлия;

- структуры, оптических свойств, фотолюминесценции твердых растворов $GaSe_{1-x}S_x$ при x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1;

- возможностей повышения растворимости эрбия в матрице GaSe при кристаллизации в тройной системе Ga-Se-Er;

- фазового перехода из гексагональной в моноклинную фазу в монокристаллах теллурида галлия, выращенных из расплава.

5. Исследование слоистого ферромагнитного полупроводникового материала CrNb₃S₆, полученного методом газового транспорта.

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

Научная новизна работы состоит в том, что:

1. Разработаны режимы легирования стронцием и условия пластической деформации кристаллов КС1 (температура, скорость и степень деформации), обеспечивающие прирост прочности в 2.5 раза в сравнении с чистыми недеформированными кристаллами, без последующего разупрочнения.

Показано, что разупрочнение после холодной пластической деформации кристаллов KCl связано с полигонизацией при комнатной температуре. Установлено, что в кристаллах KCl, содержащих до 0.02-0.06 вес%Sr, одновременно идут процессы рекристаллизации и старения с образованием фазы KSr₂Cl₅, частицы которой, выделяясь по границам новых зерен двойниковой ориентации, тормозят образование и рост зерен на первой стадии рекристаллизации.

Показано, что в условиях повышенной влажности в диапазоне температур от –10 до +60°C в деформированных кристаллах KCl:Sr образуются кристаллогидраты SrCl₂·6H₂O, которые, выделяясь по границам зерен при рекристаллизации, приводят к заметному снижению механических свойств и разрушению кристаллов. Предложены режимы последеформационной TO, предотвращающие образование кристаллогидратов и обеспечивающие сохранение прироста механических свойств и целостность кристаллов после ПД.

Экспериментально показано, что в кристаллах КС1 после полиморфного превращения под давлением 20-21 кбар фаза высокого давления сохраняется не менее года после снятия давления. Определено, что хотя эффект приращения твердости кристаллов KC1:Sr при обработке высоким давлением на 40% выше, чем после ПД, высокая твердость не сохраняется длительно, поскольку рекристаллизация идет в 3 раза быстрее, а процессы старения в 3-4 раза

медленнее, чем после ПД. Показано, что эти различия связаны с механизмами взаимодействия упрочненной матрицы с примесью в процессе старения.

Установлено, что спрессованная из нанопопошков Cd_{1-x}Zn_xTe, ZnSe_{1-x}Te_x, 2. CdTe керамика состоит из двух фаз – кубической и гексагональной, соотношение которых варьируется в зависимости от состава, условий получения нанопорошков и режимов прессования. Разработаны методики холодного прессования нанопорошков и последующих отжигов для получения однофазных керамических материалов разных составов, плотностью не менее 95% обладающих расчетной плотности кристалла, свойствами, не уступающими свойствам соответствующих монокристаллов, а по некоторым показателям превосходящими их.

3. Методом движущегося нагревателя выращены из расплава монокристаллы Cd_{1-x}Zn_xTe в условиях микрогравитации и на Земле. Экспериментально показаны преимущества выращивания кристаллов детекторной чистоты в условиях микрогравитации.

4. Предложены условия роста, (скорость вытягивания, градиент температуры и давление инертного газа) для послойного роста монокристаллов GaSe точной стехиометрии и высокого качества. Впервые изучен рост дендритов в кристаллах GaSe при кристаллизации из расплава. Показано, что рост дендритных структур в кристаллах селенида галлия характеризуется масштабной инвариантностью и хорошо описывается известной моделью ограниченной диффузией агрегации кластеров (ОДА).

5. Показано, что ФП при комнатной температуре и нормальном давлении монокристаллов GaTe из гексагональной в моноклинную фазу является диффузионным, нонвариантным, с сохранением плоскости габитуса.

6. Разработана методика синтеза и последующего роста из расплава кристаллов селенида галлия легированных эрбием, позволяющая в 2.5 раза повысить растворимость Er в твердом растворе (TP) на основе ε-GaSe в сравнении с ранее известным значением. Экспериментально показано, что в кристаллах присутствуют дефекты упаковки (ДУ), что связано с наличием

границ политипов, которые обнаружены в количестве 2-3% от общего объема GaSe.

7. Методом газового транспорта впервые получены однофазные кристаллы слоистого полупроводника $CrNb_3S_6$, исследована их структура и измерена температура Кюри методом ВЧ потерь в переменном магнитном поле.

Практическая значимость диссертационной работы определяется тем, что:

- предложены научно обоснованные методики упрочнения кристаллов щелочных галоидов, включающие легирование, пластическую деформацию, обработку высоким давлением, позволяющие в 2.5 раза повысить предел текучести и твердость без последующего разупрочнения, сохранив при этом низкий коэффициент поглощения ЩГК для широких применений в ИК лазерной оптике;
- результаты работы заложили технологические основы получения новых керамических материалов из нанопорошков AIIBVI методами холодного прессования и термообработки, обеспечивающие создание более экономичных аналогов монокристаллов для применений в ряде областей, в том числе, для детекторов ионизирующих излучений;
- полученные данные создали научно-технические предпосылки для выращивания монокристаллов халькогенидов металлов из расплава методом движущегося нагревателя в условиях микрогравитации;
- на основе полученных экспериментальных данных предложены технологические схемы легирования монокристаллов халькогенидов галлия выращиваемых из расплава для получения материалов, обладающих свойствами, необходимыми для практических применений;
- разработаны новые методики измерения микро- и нанотвердости кристаллов слоистых полупроводников.
- Получены монокристаллы слоистого соединения CrNb₃S₆, предложена новая, точная методика измерения температуры ферромагнитного перехода, методом ВЧ потерь измерена температура Кюри.

Разработанные в результате проведенных исследований методики и полученные материалы могут применяться :

- в проходной, выводящей, фокусирующей (KCl, LiF, CdTe, ZnSe), светоделительной и фильтрующей лазерной оптике инфракрасного (ИК) диапазона (CdTe, Cd-Zn-Te, GaSe);
- в качестве оптических преобразователей частот ИК и ТГц диапазонов (GaSe, GaS, GaSe_{1-x}S_x, GaTe гексагональный);
- для твердотельных элементов сцинтилляционных счетчиков (ZnSe(Te), LiF) и детекторов ионизирующих излучений (CdTe, Cd-Zn-Te), фотодетекторов (GaSe, GaTe);
- в качестве подложек при выращивании пленок методом осаждения из пара (ZnSe, ZnTe, CdTe).

<u>Методология и методы</u>, используемые в диссертационной работе, включают: -Выращивание крупных кристаллов из расплава методами Чохральского, вертикальной зонной плавки под давлением инертного газа (ВЗПД), кристаллизации в горизонтальной печи, методом движущегося нагревателя;

-Термическую обработку кристаллов на воздухе, в вакууме, в атмосфере инертного газа;

-Пластическую деформацию одноосным сжатием при комнатной и повышенных температурах;

-Обработку высоким гидростатическим давлением через жидкую среду;

-Холодное прессование при комнатной температуре и при температурах до 300°С;

-Исследование микроструктуры с помощью оптической и электронной сканирующей микроскопии;

-Исследование элементного состава с помощью микрорентгеноспектрального анализа;

-Исследование фазового состава с помощью рентгенофазового анализа;

-Исследование кристаллической структуры с помощью рентгеновской съемки монокристаллов по Лауэ;

-Исследование кристаллической структуры с помощью микродифракции электронов;

-Исследование преимущественной ориентации кристаллов с помощью рентгеновского текстурного анализа;

-Исследование топографии поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии;

-Исследования механических свойств кристаллов с использованием макроскопической деформации, измерений микротвердости по Виккерсу и нанотвердости по Бринелю;

-Исследования светопропускания в ИК и видимом диапазонах с помощью спектрофотометров;

-Исследования фотолюминесценции с применением He-Cd лазера в диапазоне температур 4.2-150К.

-измерение температуры Кюри с помощью метода ВЧ потерь в переменном магнитном поле.

Основные положения выносимые на защиту

- Разработаны методики легирования, пластической деформации, обработки высоким давлением для повышения механических свойств ЩГК без ухудшения их оптических свойств.
- Получены новые данные о рекристаллизации и старении пластически деформированных или претерпевших ПП под давлением ЩГК.
- Разработаны методики термической обработки ЩГК после деформации или вакуумной обработки для предотвращения деградации свойств при длительной эксплуатации в условиях повышенной влажности.
- 2. Разработаны методики холодного прессования и термообработки для получения плотной, высокопрочной однофазной керамики из нанопорошков

CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe, ZnSe_{1-x}Te_x для возможности применений в качестве детекторов ионизирующих излучений.

- Получены новые данные о влиянии микрогравитации на микроструктуру, характер распределения компонентов, и свойства кристаллов Cd_{1-x}Zn_xTe, выращенных из расплава.
- 4. Исследован послойный и дендритный рост из расплава кристаллов GaSe и GaTe.
- 5. Экспериментально доказан фрактальный характер роста дендритов в кристаллах GaSe.
- Разработаны условия легирования халькогенидов галлия изовалентными и неизовалентными добавками при выращивании из расплава для получения материалов для нелинейной оптики.
- Исследован механизм полиморфного превращения монокристаллов теллурида галлия из гексагональной в моноклинную кристаллическую решетку.

Достоверность результатов обеспечена исследованиями с применением современных методик выращивания кристаллов из расплавов, получением керамических материалов двойных И тройных соединений AIIBVI с разработанной использованием методики прессования нанопорошков осажденных из пара, применением комплексного подхода, включающего несколько разных современных методик измерений, для получения данных о кристаллической структуре, химическом и фазовом составе, свойствах исследуемых материалов, воспроизводимостью результатов измерений на образцах заданного состава, полученных в ряде независимых экспериментов. Результаты представленные в работе прошли апробацию на 43 международных конференциях, опубликованы в 30 статьях в научных журналах, включенных в списки ВАК и Web of Science. На разработанные способы получения материалов выданы и оригинальные изделия, разработанные в процессе проведения исследований, получено 13 патентов на изобретения.

Апробация результатов исследований: Результаты работы докладывались на национальных конференциях: 1st Joint International международных И Conference on Recrystallization and Grain Growth, Aachen, Germany, Aug. 27-31 2001 [88]; 2nd Joint International Conference on Recrystallization and Grain Growth, Annecy, France Aug 30-Sep 03, 2004 [89]; 8th International Meeting on Ordering in Metals and Alloys, Sochi, Sep 12-16, 2005, [90]; SAMPE Fall Technical Conference, Global Advances in Materials and Process Engineering, Dallas, TX, USA, Nov 6-9, 2006 [91]; Международном форуме "Инновационные технологии и системы", Минск, Беларусь, 2006 [92]; Первой международной конференции Деформация и разрушение материалов DFMN2006, Москва, 2006 [93]; Четвертой международной конференции "Фазовые Россия превращения и прочность кристаллов", Черноголовка, Россия 4-6 сентября 2006 [94]; XVII Петербургских чтениях по проблемам прочности, С.-Петербург, Россия, 10-12 апреля 2007 [95]; 10-м международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов. (Order, disorder and properties of oxides- ODPO-2007)», Ростов-на-Дону, Россия12-17 сентября, 2007 [96]; Second International Conference "Deformation and fracture of materials and nanomaterials – DFMN2007", Moscow, Russia 2007 [97]; Второй Международной конференции « Наноразмерные системы. Строение-свойства-технологии », Киев, Украина 2007 [98]; Пятом Российско-Японском семинаре "Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и наноэлектроники ", Саратов, Россия 2007 [99]; SPIE Conference on Hard X-Ray and Gamma-Ray Detector Physics IX, San Diego, CA, Aug 27-29, 2007 [100]; Пятой Международной конференции «Фазовые превращения прочность И кристаллов», Черноголовка, Россия, 17-21 ноября 2008, [101]; XLVII международной конференции «Актуальные проблемы прочности», H. Новгород, Россия 2008 [102]; VII международной научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Волгоград, Россия 2009 [103]; 15th

International conference on the strength of materials ICSMA15, Dresden, Germany, Aug 16-21, 2009 [104]; III International Conference "Deformation and Fracture of Materials and Nanomaterials", Moscow, Russia Oct 12-15, 2009 [105]; XIX Петербургских чтениях по проблемам прочности, С-Петербург, Россия 13-15 апреля 2010 [106], VI Международной конференции Фазовые превращения и прочность кристаллов, Черноголовка, Россия 16-19 ноября 2010 [107]; VIII международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Алматы, Казахстан, 2011 [108]; 51-й международной конференции «Актуальные проблемы прочности», Харьков, Украина, 2011 [109]; VII международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов», Черноголовка, Россия 29 октября-02 ноября 2012 [110]; ХХ Петербургских чтениях по проблемам прочности, Санкт-Петербург, Россия, 09-12 апреля 2012 [111]; 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Warsaw, Poland, Aug 11-17, 2013 [112]; 5-ой международной конференции "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов", Москва, Россия 26-29 ноября 2013 [113]; Х Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Алматы, Казахстан 2013 [114]; XI международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Курск, 13-14 мая 2014 г [115]; 8й международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов», Черноголовка, Россия, 27-31 октября 2014 [116]; Collaborative Conference on Crystal Growth (3 CG), Phuket, Thailand, Nov 4-7, 2014 [117]; Fifth European conference on crystal growth, Bologna, Sept 9-11, 2015 [118]; XII International science conference «Advanced technologies, equipment and analytical systems for materials and nanomaterials», Almaty, Kazakhstan, May 20-23, 2015 [119]; 5th International Conference "Deformation and fracture of materials and nanomaterials" (DFMN-2015), Moscow, Nov 10-13, 2015 [120]; LVII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», Севастополь, Россия, 24–27 мая 2016 [121,

122]; XV International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Russia, May 23-27, 2016 Materails (iib-2016), Moscow, [123]; XIII Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» Курск, 24-26 мая 2016 [124]; VII International Conference Diffusion Россия, Fundamentals July 3-7, 2017 MISiS, Moscow, Russia [125]; 6th European Conference on Crystal Growth (ECCG-6), Varna, Bulgaria, Sept 16-20, 2018 [126]; Х международной конференции «Фазовые превращения И прочность кристаллов» (ФППК-2018), Черноголовка, Россия, 29 октября-02 ноября 2018 [127]; EMN&3CG, EMN Meeting on Photonics and Collaborative Conference on Crystal Growth, Milan, Italy, Sept 9-13, 2019 [128]; 2nd International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering University of Aveiro, Portugal, July 9-12, 2019 [129]; VIII международная конференция "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов" DFMN 2019, Москва, Россия, 19-22 ноября 2019 [130].

Результаты, представленные в данной работе, были отмечены дипломами и медалями на выставках и форумах (Приложение А):

-Медалью VII международного форума «Высокие технологии XXI века» - за творческий вклад в разработку нанопорошковой технологии получения объемных материалов на основе II-VI соединений, Москва, "Экспоцентр", 24-27 апреля 2006 г.;

- Дипломом Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам – за разработку «Нанопорошковая технология получения объемных материалов на основе соединений AIIBVI», 2007 г.;

-Дипломом Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам в номинации "100 лучших изобретений России" за «Способ получения наностержней селенида кадмия» (патент РФ на изобретение № 2334836), 27.09.2008, за «Способ получения наночастиц галлия» (патент РФ на изобретение № 2336371), 20.10.2008;

-Почетным знаком «Серебряная статуэтка «Святой Георгий» 11-го международного форума «Высокие технологии XXI века» за конкурсный проект «Наноматериалы на основе халькогенидов металлов для инфракрасной техники, оптоэлектроники и детекторов ионизирующих излучений» Москва, ЦВК «Экспоцентр», 19-22 апреля 2010 г.;

-Дипломом и Серебряной медалью XIV Московского Международного салона промышленной собственности «Архимед-2011» за разработку «Термочувствительный нейтральный светофильтр для инфракрасных лазерных систем» март-апрель 2011 г., ЦВК «Сокольники», г. Москва;

-Дипломом 14-й Международной специализированной выставки «Фотоника. Мир лазеров и оптики 2019» за разработку «Слоистые полупроводниковые кристаллы Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ и GaSe_{1-x}S_x для спинтроники и преобразователей частот», 3-7 марта 2019 г., ЦВК «Экспоцентр» г. Москва;

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

Российского фонда фундаментальных исследований (01-02-16476 - 2001 г., 04-02-17140 – 2004-2006 гг., 06-02-16111 – 2006-2007 гг.), Программой Президиума РАН «Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред» (2005-2009 гг.), Федеральной целевой программой «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002-2006 годы (2005-2006 гг.), Программой содействия грантам АФГИР (RP0-10223-MO-02-BNL-mod.01 - 2006-2008 гг., RUP1-1642-CG-06 – 2006 г.), Федеральной целевой программой «Исследования разработки приоритетным направлениям И по развития научнотехнологического комплекса России на 2007-2012 годы» (2007-2008 гг.), Программой ОФН РАН «Физика новых материалов и структур» (2003 – 2016 гг.). Важнейшие научные результаты лаборатории, которые входят в тематику исследований данной работы, перечислены в Приложении Б.

По тематике диссертации успешно выполнен ряд опытноконструкторских работ (ОКР) по заказу филиала ФГУП «Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры» НИИ стартовых комплексов им. В. П. Бармина: «Проведение совместных экспериментов на аппаратуре ПОЛИЗОН-2 в ходе полета на КА «ФОТОН-М». Также выполнен ряд научноисследовательских работ (НИР) по заказу филиала ФГУП «Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры» НИИ стартовых комплексов им. В. П. Бармина: «Исследования структуры, однородности состава и физических свойств полупроводниковых кристаллов, выращенных на установке «Полизон-М» при проведении совместных российско-европейских экспериментов в ходе полета КА «Фотон-М» №3 и выращенных на Земле в послеполетном эксперименте» (договор № 781-08), 2008 г.; «Проведение исследований структуры, однородности состава и физических свойств выращенных на КА «Фотон-М» полупроводниковых кристаллов, <u>№</u>3. Сравнительный анализ свойств полетных и наземных кристаллов» (договор № 811-09), 2009 г, «Проведение совместных экспериментов на аппаратуре ПОЛИЗОН-2 в ходе полета на КА «ФОТОН-М» №4» (договор № 962-12) 2012-2014 гг., «Подготовка летных экспериментов по выращиванию кристаллов КЦТ и GaSe, и по определению коэффициентов диффузии Si в жидком Ge» (договор №963-12) 2012-2014 гг., «Разработка предложений в долгосрочную и этапную программы фундаментальных научно-прикладных исследований И И экспериментов по отработке опытно-промышленных технологий получения полупроводниковых материалов в космосе» (договор №1037-13) 2013г., «Наземная отработка космических экспериментов «ВАМПИР» и «Фуллерен» на опытном образце НА «МЭП-01» (договор №1082-14) 2017г.

В процессе работы из полученных материалов были изготовлены изделия, которые были поставлены в ряд российских и зарубежных компаний по их заказам.

Некоторые материалы и изделия прошли независимые тестирования, что отражено, например, в акте испытаний пластинок CdTe (Приложение Б).

Публикации: по материалам диссертации опубликовано 30 статей в рецензируемых научных журналах [131-144, 146-161] и 1 монография [145], в том числе, 15 статей входят в список журналов, рекомендуемых ВАК для защит диссертаций, 27 публикаций упомянуты в базе научных публикаций Web of Science (Core Collection), 23 в базе данных Scopus, получено 13 патентов РФ на изобретения [162-172]. Результаты исследований представлены на 43 международных научных конференциях, 17 из которых проходили за рубежом и 26 в Российской федерации, доложенные результаты опубликованы в трудах и сборниках конференций [88-130], и содержатся в отчетах о выполнении упомянутых выше проектов и договоров на выполнение НИР и ОКР.

Глава 1

Фазовые переходы и стуктурные изменения в кристаллах галогенидов металлов, связанные с пластической деформацией, обработкой давлением, термообработкой

1.1. Пластическая деформация и рекристаллизация чистых и легированных стронцием кристаллов хлорида калия. Старение в ходе рекристаллизации кристаллов KCI:Sr. Влияние влажности на структуру и механические свойства хлорида калия.

Щелочно-галоидные кристаллы давно и широко используются в качестве материалов проходящей, выходной и фокусирующей оптики для СО₂-лазеров, благодаря их высокому пропусканию в ИК области и сравнительно высокому порогу оптического пробоя на уровне 10⁸ Вт/см², а в высококачественных совершенных кристаллах его значение может достигать 10¹¹ Вт/см² на длине волны 10.6 мкм [1-3]. Наиболее эффективными кристаллами для ИК оптики являются KCl и NaCl [176]. Основными недостатками щелочно-галоидных кристаллов для практического применения являются их низкая механическая прочность и гигроскопичность. Для повышения механических свойств эти кристаллы часто легируют [2, 3, 6], также прочность повышают упрочнением при пластической деформации [22, 31, 177] или за счет всестороннего сжатия под высоким давлением [36, 37, 39, 40]. Однако, такие воздействия могут привести к снижению порога оптического пробоя, которое связано с образованием пор, и наличием преципитатов примесей в этих кристаллах [3, 175]. Возможности выбора легирующих добавок, введение которых не вызвало бы заметного снижения коэффициента поглощения, и было бы эффективным для упрочнения, ограничены. В случае легирования KCl - это Sr²⁺ (1.27Å), Ca²⁺(1.06Å), Mg²⁺(0.78Å), имеющие близкие с К⁺ (1.33Å) ионные радиусы [3]. Однако, даже малые количества легирующих добавок, на уровне сотых долей процента, приводят к образованию вторых фаз. В этой связи становится важным как исследование растворимости легирующих добавок при выращивании кристаллов, так и изучение процессов старения в выращенных кристаллах и в материалах подвергшихся дополнительной механической и термической обработке. He менее существенной является проблема устойчивости ЩГК к влажности. Поэтому возникают задачи исследования взаимодействия кристаллов с водой и водяным паром, влияния этих факторов на состояние примесей и легирующих добавок, и, следовательно, на механические свойства данных оптических материалов. Эти вопросы тесно связаны с изучением процессов рекристаллизации в чистых и легированных щелочно-галоидных кристаллах после различных внешних механических и термических воздействий. Начало изучения влияния добавок и примесей на структуру и механические свойства ЩГК кристаллов было положено в работах [2, 3, 35]. Процессы полигонизации и динамической рекристаллизации рассматривались в статьях [2, 31, 32]. Автор в соавторстве с Б. А. Гнесиным впервые исследовали процессы статической рекристаллизации в чистых и легированных кристаллах КСІ при комнатной температуре [88, 89, 131, 133, 136, 138], нами было исследовано влияние последеформационного старения на рекристаллизацию кристаллов KCl, содержащих стронций [133, 136], впервые были изучены текстуры деформации и рекристаллизации ЩГК [88, 133], было показано, что при низких температурах рекристаллизации на первой стадии происходит рост новых зерен двойниковых ориентаций, затем следует рост путем миграции большеугловых границ общего типа [133, 136]. В своих работах [89, 138] Борисенко Е. Б. и Гнесин Б. А. показали, как деградация механических свойств кристаллов щелочных галоидов связана с влажностью, обнаружили формирование и растворение кристаллогидратов в кристаллах KCl:Sr, приводящее к разрушению кристаллов по границам зерен, предложили превентивные меры, конкретные режимы термообработки, существенно уменьшающие гигроскопичность и деградацию свойств этих кристаллов после пластической деформации [138].

были Для исследований использованы образцы кристаллов KCl, выращенных из ОСЧ сырья по методу Чохральского. Для получения легированных стронцием кристаллов смешивали исходные порошки KCl и SrCl₂ в нужных пропорциях для последующего переплава и вытягивания из расплава по методу Чохральского. Количественный химический состав определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии кристаллов С индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) (установка ICAP-61 Thermo Jarral Ash. USA). Количество контролируемых примесей в чистом KCl не превышало 10^{-4} Bec%.

Для механических испытаний выкалывали образцы размерами 3x3x7 мм по плоскостям спайности {100}. Деформацию осадкой по направлению <100> проводили на машинах Instron в печи на воздухе при температурах 20-250°С. В большинстве экспериментов скорость деформации была є' =0.01 или 0.1 металлографических измерений мм/мин. Для использовали световую микроскопию, микроскопы серий Neophot и Docuval. Для выявления границ зерен на шлифе использовали химическое травление в смеси насыщенного водного раствора **KCl** с этиловым спиртом. Объемную долю рекристаллизованных зерен определяли линейным методом Розиваля [179]. Объемную долю структурных составляющих вычисляли точечным методом Глаголева [179]. Для исследований ориентации монокристаллической структуры и съемок отдельных крупных зерен использовали Лауэ съемку с медным анодом на установке УРС-2, с РКСО камерой. Для исследований фазового кристаллов использовали рентгеновскую состава дифрактометрическую съемку порошков и кристаллов на дифрактометре ДРОН-3 с излучением МоКа с угловым шагом 0.05°. Для оценки надежности определения максимумов относительно слабой интенсивности на дифрактограммах проводили сравнение распределения интенсивности В окрестности максимума с ближним фоном, используя критерий Стьюдента. образцов Дифрактометрическую съемку легированных кристаллов осуществляли по специально разработанной методике описанной в [137]. Фаза

идентифицировалась по положениям дифракционного максимума при разных ориентациях образца (плоскость образца не перпендикулярна вектору дифракции), при условии, что линия на дифрактограмме отличалась по угловому значению от табличной не более, чем на 0.4°, а интенсивность линии $(I_{\max} - I_{back}) \ge 3\sqrt{I_{back}}$, где I_{\max} – интенсивность удовлетворяла критерию максимума, I_{back} – интенсивность локального фона. Кристаллографическую текстуру образцов исследовали с помощью полюсных фигур (ПФ), полученных на автоматизированном текстурдифрактометре методом Шульца (наклона) [178], максимальный угол наклона составлял 65°, шаг по углам полярному (v) и азимутальному (ϕ) составлял $\Delta \upsilon = \Delta \phi = 5^{\circ}$. Характерные размеры освещаемого пятна на поверхности образца (3-5)х(8-16) мм. Размер и положение пятна зависят, соответственно, от углов о и ф. Для коллимации падающего и дифрагированного пучков использовали щели Соллера. На каждой ПФ отражаются уровни интенсивности в долях максимального значения, зарегистрированного на всей ПФ, в котором учтена поправка на фон и дефокусировку. Для оценки анизотропного диффузного рассеяния В окрестности Вульф-Брэгговских максимумов проводили съемку аналогичную съемке ПФ, но на угловом расстоянии 1-3° от дифракционного максимума. Картины распределения интенсивности в окрестности В-Б максимума названы «картины диффузного рассеяния (КДР)».

Образцы кристаллов KCl деформировали при температурах 150 и 250°C на сжатие со скоростью є'=0.1 мм/мин, что соответствует абсолютному значению скорости деформации $\varepsilon'=2\cdot 10^{-4} c^{-1}$. Эксперимент показал, что кривые трехстадийный деформации имеют обычный вид, каждая стадия своим значением коэффициента упрочнения, характеризуется который. соответственно, незначительно уменьшается при увеличении температуры деформации от 0.4 до 0.5T_m, где T_m – температура плавления кристаллов KCl, составляющая 770°С (1043К). Измеренный предел текучести составил т_у = 1.5 МПа для деформации при $T_d = 150^{\circ}$ С и $\tau_y = 1.2$ МПа при $T_d = 250^{\circ}$ С.

Выбранные режимы деформации обеспечивают пластическую деформацию монокристаллов без разрушения до степеней деформации $\varepsilon = 70-80\%$, тогда как при комнатной температуре разрушение образцов наблюдается уже при $\varepsilon = 30$ -35%. При этом, предел текучести (измеренный при комнатной температуре) поликристаллов, полученных при деформировании при 0.4 до 0.5T_m, составляет τ_v = 20 МПа. Таким образом, достигается более чем 10 кратное повышение механической прочности кристаллов KCl за счет пластической деформации. Была изучена микроструктура деформированных кристаллов. Она оказалась неоднородной по объему. Поверхностный слой упрочнен и имеет зеренную структуру показанную на Рис. 1а, внутренний слой состоит из равноосных зерен, средний размер которых составляет 8 мкм, как видно из Рис. 16. При ε ≤ 50% В деформированном кристалле сохраняется центральная монокристаллическая область, которая превращается в область равноосных зерен с увеличением степени деформации. Во всех деформированных образцах наблюдалась острая аксиальная текстура <200>.



Рис. 1. Микроструктура пластически деформированного кристалла KCl, $\varepsilon = 70\%$, $T_d = 150^{\circ}$ C: а- поверхность, б – внутренняя область образца.

Было установлено, что рекристаллизация в объеме деформированных кристаллов происходит быстрее, чем в поверхностном слое толщиной 0.5-0.7 мм. Заметных отличий в кинетике рекристаллизации после деформации при T_d =0.4 T_m и 0.5T_m не наблюдалось. Далее приводятся данные для рекристаллизации внутренних областей кристаллов.

Заметное изменение размеров зерен при последеформационном отжиге начиналось при температурах от 260°С, как видно из Рис. 2. После деформации до 60-70%, когда деформированный кристалл состоит, в основном из субзерен, происходит полигонизация при комнатной температуре после снятия нагрузки, при отжиге выше $0.54T_m$ происходит рекристаллизация путем миграции участков высокоугловых границ зерен. Если степень деформации 70-80%, то при отжиге вместе с этим механизмом роста зерен наблюдается зарождение и рост новых зерен (Рис. 3). При длительных отжигах при температурах выше начала рекристаллизации, в течение 3-4 часов происходит собирательная рекристаллизация, по окончании которой кристалл полностью состоит из крупных зерен размерами 300-400 мкм с равновесными тройными стыками, как показно на Рис. 4. Рисунок 5 показывает кинетику роста зерен при изотермическом отжиге. Ориентации этих зерен заметно отличаются от исходной, наблюдались зерна с ориентациями (110), (112), (351).

Как было отмечено в [35], миграция границ зерен при рекристаллизации является термоактивационным процессом. Было установлено [35], что в диапазоне температур деформации от 270°С до 400°С при динамической рекристаллизации деформируемых кристаллов NaCl энергия активации миграции составляла 1.9 эВ. Наши расчеты, проведенные по методу, предложенному в [33] показали, что при статической рекристаллизации при последеформационном отжиге кристаллов KCl энергия активации границ зерен имеет практически то же значение. В процессе отжига выше температуры начала рекристаллизации скорость миграции изменялась от $8 \cdot 10^5$ см/с до $1.5 \cdot 10^5$ см/с к моменту завершения процесса рекристаллизации при практически 100% объема, занимаемого равноосными зернами, как показано на Рис. 4.



Рис. 2. Зависимость преобладающего размера зерна D в кристалле KCl после ε =70% и T_d = 150°C от температуры отжига T_{an}, изохронный отжиг 3ч.



Рис. 3. Рост новых зерен при отжиге кристалла KCl после $\varepsilon = 70\%$. Отжиг при T_{an}=400°C, t_{an}= 0.5ч.



Рис. 4. Рекристаллизованные зерна в кристалле КС1 деформированном до 70% после отжига при T_{an} = 400°С, t_{an} = 3ч.



Рис. 5. Зависимость среднего размера зерен D от времени t изотермического отжига при T_{an}=400°C кристаллов KCl после ПД. ε=70%, T_d=150°C.

В отличие от ранее наблюдавшейся динамической рекристаллизации, происходящей в процессе пластической деформации [31, 32, 34, 35], и вторичной статической рекристаллизации в кристаллах после динамической рекристаллизации[3], нам удалось наблюдать и изучать первичную статическую рекристаллизацию в кристаллах щелочных галоидов, благодаря тому, что были найдены условия деформирования, а именно, диапазон температур и скоростей деформации, обеспечивающих деформацию до больших степеней чистых и легированных кристаллов KCl, сопровождаемую приростом прочности.

Согласно [180], скорость миграции границ зерен при рекристаллизации определяется разностью движущей силы F, т.е. градиента свободной энергии, определяющей направление движения границы, и силы торможения границы f(v):

$$v = [F - f(v)]m$$
 (1.1)

где m – подвижность границы. Согласно [180, 181], температурная граница перехода от режима малой скорости движения границы, контролируемой диффузией примесных вакансий, к свободному движению границы в отрыве от примесных атмосфер определяется концентрацией примеси C и энергией взаимодействия примеси с границей зерна U_0 соотношением:

$$b^{3}F/U_{0} = K(T)C$$
 (1.2)

где *b* вектор Бюргерса полной дислокации, K(T) – коэффициент зависящий от U_0 . В соответствии с теорией Люкке [180], температура перехода к свободному движению границы зерен для кристаллов KCl при деформации не меньше 60% составляет 0.57T_m. Это пороговое значение температуры совпадает с экспериментально наблюдаемым при динамической рекристаллизации кристаллов KCl деформируемых в режиме ползучести [35], и с полученным в наших экспериментах в режиме отжига кристаллов KCl после деформации сжатием, что позволяет рассматривать рекристаллизацию ЩГК как процесс, контролируемый диффузией примеси.

Дальнейшие работы автора в соавторстве с Б.А. Гнесиным по исследованию рекристаллизации кристаллов KCl с малыми добавками Sr^{2+} на уровне сотых долей процента подтверждают это предположение и дополняют представления о росте зерен в ЩГК после пластической деформации [133, 135, 136].

Низкая механическая прочность и твердость щелочно-галоидных кристаллов ограничивают практические возможности их использования. Поэтому неоднократно предпринимались меры ПО повышению ИХ механических свойств, в частности путем легирования. В случае кристаллов KCl наиболее популярными элементами являлись Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, имеющие ионные радиусы близкие к катиону калия [3]. Однако, при введении этих элементов, возрастает хрупкость и снижается прозрачность ЩГК кристаллов в ИК диапазоне. В этом ряду Sr²⁺ является уникальной добавкой, поскольку его присутствие в KCl в количестве нескольких сотых процента приводит к заметному повышению механических характеристик (Табл. 1), не снижая пластичности, при этом прозрачность остается на уровне нелегированного монокристалла.

Стронций добавляли в шихту в виде $SrCl_2$. Количество стронция в монокристаллах KCl, выращенных по методу Чохральского, составляло по данным анализа ИСП-АЭС 0.02 и 0.05 вес%. Образцы размерами 3x3x7 мм выколотые по плоскости спайности, деформировали сжатием по направлению <100> на машине Instron со скоростями деформации $\varepsilon' = 0.1$ мм/мин и $\varepsilon' = 0.01$ мм/мин при температуре $0.5T_m$.

Как в чистых, так и легированных стронцием кристаллах KCl микроструктура после пластической деформации до $\varepsilon = 60-70\%$ состоит, в основном, из субзерен. Это видно из металлографических исследований микроструктуры, где химическим травлением были выявлены субзерна, так и из полюсных фигур, которые показывают, что деформированные образцы сохранили ориентацию исходного монокристалла {001}<100>, хотя и со более значительным рассеянием И неоднородной текстурой, также присутствует текстурная составляющая {110}<001> (Рис. 6а, б). Отличия структуры чистых и легированных кристаллов после деформации при одинаковых температурах и скоростях в том, что преобладающий размер субзерна в кристалла KCl:0.05 вес%Sr вдвое меньше, чем в чистом KCl.



Рис. 6. ПФ (220) кристалла KCl:0.05 вес%Sr: а - до деформации, б – после деформации T =250°C, до =70%. Указаны ориентации кристалла ■ – {001}, • – {110}, ★-двойники к {001}. Цифры 0.1, 0.3, 0.5, 0.8 – уровни относительной интенсивности в долях максимальной.

Отличия в микроструктуре чистых и легированных стронцием кристаллов KCl наблюдаются при последеформационном хранении при комнатной температуре. В кристаллах чистого KCl



Рис. 7. Рост зерен двойниковых ориентаций по отношению к исходной {001}<100> в кристаллах КСl после є=70%



Рис. 8. ПФ {220} кристалла KCl:0.05 вес%Sr после ε=70% и хранения 14 дней при комнатной температуре, ■ - {001}<100>,★ - двойники по отношению к исходной ориентации.

наблюдается полигонизация субзерен (Рис.7), аналогично тому, как это наблюдалось авторами [131], тогда как в кристаллах KCl:0.05 вес%Sr наблюдался рост зерен двойниковых ориентаций по отношению к исходной

{001}<100>. Появление этих ориентаций отмечается и на полюсных фигурах (Рис. 8), и на шлифах. Кинетика роста двойниковых зерен при комнатной температуре показана на Рис. 9а, б.



Рис. 9. Кинетика роста двойниковых зерен в кристаллах КСІ:0.05 вес% после деформации ε =70% при скоростях деформации: (\circ) ε '=0.1 мм/мин (1), (\bullet) ε ' =0.01 мм/мин (2): азависимость среднего размера зерен двойниковых ориентаций D от времени после деформации t; б- зависимость доли двойников α ,% от времени выдержки после деформации t, дней.

С увеличением времени хранения при комнатной температуре, за стадией роста двойников следует вторая стадия первичной рекристаллизации, для которой характерна миграция участков бывших границ двойников В деформированную матрицу. На ПФ эти изменения выражаются в увеличении ориентаций зерен. Некоторые рассеяния текстуры, появлении новых двойниковые зерна продолжают расти, сохраняя свою ориентацию.

Как было показано в [3], энергия активации миграции границ зерен при отжиге деформированных кристаллов NaCl снижалась после полугодового хранения при комнатной температуре в 2 раза в случае чистых кристаллов и в 20 раз в случае кристаллов легированных $5 \cdot 10^{-3}$ вес% Sr. Полученные нами результаты позволили объяснить причину этого явления, поскольку в легированных кристаллах движущая сила миграции границ зерен, определяемая градиентом свободной энергии по обе стороны границы растущего зерна оказывается значительно больше, чем в чистых, за счет более высокой плотности дислокаций в деформированной матрице.

В наших исследованиях при отжиге кристаллов KCI:Sr при относительно низких температурах $T_{an} = 0.35 \cdot 0.45 T_m$ рекристаллизация начиналась с роста двойниковых зерен и продолжалась путем миграции высокоугловых границ (Рис. 10), тогда как в чистых кристаллах KCl при отжиге наблюдалась коалесценция зерен и миграция высокоугловых границ. С увеличением температуры отжига различия в кинетике и механизме роста новых зерен в чистых и легированных кристаллах KCl исчезали (Рис. 12). Видно, что рекристаллизация в легированных кристаллах идет быстрее, что, как уже упоминалось, связано с тем, что значение движущей силы миграции границ зерен в них выше. В то же время, размер рекристаллизованных зерен в легированных кристаллах в 3-4 раза меньше, чем в чистых [133].


Рис. 10. Рост рекристаллизованных зерен в кристалле KCl:0.05вес% Sr после $\varepsilon = 70\%$, $T_{an} = 200^{\circ}$ C, $t_{an} = 60$ мин.

Было показано, что легирование стронцием оказывает заметное влияние на микроструктуру и фазовый состав деформированных кристаллов хлорида калия. Сразу после выращивания кристаллы содержащие от 0.02 до 0.06 вес%Sr представляли собой твердый раствор, который сохранялся и после деформации (Puc.11a). В кристаллах отожженных при 600°C после выращивания наряду с линиями KCl (41-1476 JCPDS) присутствовал кубический β-SrCl₂ (06-0537 JCPDS). Деформации подвергались образцы без отжига и после отжига. В предварительно отожженных кристаллах после деформации и хранения при



б

Рис. 11. Дифрактограммы KCl:0.06 вес%Sr: (а) сразу после деформации $\varepsilon = 70\%$, (б) через 1 месяц хранения при 25°С, излучение МоК α .

комнатной температуре линии β -SrCl₂ ослабевали и исчезали, вместо них появлялись линии моноклинной фазы KCl·2SrCl₂ (39-1136 JCPDS) (Рис. 11б). Эта же фаза, аналогичная фазе Сузуки [182], появлялась при хранении деформированных легированных стронцием кристаллов, которые не были отожжены после выращивания, т.е. представляли собой до деформации твердый раствор. При дифракционной съемке использовалась рентгеновская трубка с Мо анодом, излучение МоК α .



Рис. 12. Зависимость доли рекристаллизованных зерен α , % от времени отжига t, мин при T_{an}=300°C, для кристаллов KCl:0.05 вес%Sr (1) и чистого KCl (2) после ПД 70% при T_d = 250°C.

Благодаря оптической анизотропии кристаллов моноклинной фазы KSr₂Cl₅, их удалось наблюдать в поляризованном свете. Оказалось, что частицы со средним размером 5 микрон выделяются, в основном, по границам зерен двойниковых ориентаций, появляющихся и растущих при комнатной температуре в деформированных кристаллах (Рис. 13).

Объемная доля этих частиц, оцененная металлографически [183], составляет 0.06%. Коэффициент диффузии стронция, по нашим оценкам, составляет $D \sim \lambda^2 \cdot \tau = 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, что на два порядка выше обычного для примесей в ЩГК при комнатной температуре. Оценки сделаны из расчета диффузионного пути равного половине поперечника зерна $\lambda = 150$ мкм и времени диффузии $\tau = 60$ дней, за которые практически весь стронций переходит в частицы фазы Сузуки по границам зерен. Эффективность торможения границ зерен частицами второй фазы определяется критерием Зинера [182]: $d/D \leq 3\alpha'/2$, где *d*- размер частицы, *D*- размер зерна, α' - объемная доля частиц. В нашем случае этот критерий выполняется, и этим, по-видимому, объясняется, что самая высокая твердость, достигнутая при деформации кристаллов КС1 легированных Sr, сохраняется наиболее длительно среди всех испытанных образцов (Табл. 1).

Материал	Степень	Температура	Время после	HV, МПа
	деформации	деформации	деформации	
	ε%	T _d °C	t, сутки	
KCl	б/деформации			117±2
KCl:Sr	б/деформации			173±3
KCl	70	250	0	135±5
KCl:Sr	70	250	0	193±12
KCl:Sr	60	250	0	195±12
KCl	70	250	21	125±5
KCl:Sr	70	250	21	175±4
KCl:Sr	60	250	30	195±5
KCl	70	250	52	120±3
KCl:Sr	70	250	60	175±3
KCl:Sr	60	250	90	195±7

Таблица 1. Микротвердость HV кристаллов KCl, KCl:Sr после ПД



Рис. 13. Зерна двойниковых ориентаций в KCl:Sr после ПД (а) и частицы KSr₂Cl₅ по границам зерен (б).

Следует отметить наиболее высокую стабильность структуры и свойств кристаллов, деформированных до 60%. Эксперимент показывает, что при деформации до 60-65%, как чистых, так и слаболегированных стронцием кристаллов KCl удается стабилизировать структуру деформации, текстура деформации сохраняется, наблюдалось также не появления рекристаллизованных зерен по всему объему образцов, механические свойства стабильны. При легировании предел текучести и твердость деформированных кристаллов в 1.7 раза выше, чем у недеформированных чистых кристаллов KCl. При этом, при слабой разориентировке субзерен сохраняется высокая прозрачность в ИК диапазоне. При больших степенях деформации структура менее стабильна, в связи с тем, что при большей запасенной энергии пластической деформации рекристаллизация идет быстрее.

При анализе дифрактограмм кристаллов видно, что линия {111}, обычно меньше 1% относительной интенсивности (41-1476 JCPDS), очень слабая, после деформации легированных кристаллов становится более заметна и со временем усиливается (Рис. 12б). Это указывает на изменение суммарной функции рассеяния ячейки. атомной элементарной Такое изменение интенсивности отражения данной плоскости OT дало основание ДЛЯ предположения об изменении вклада атомов калия и хлора в амплитуду рассеяния из-за взаимодействия решетки с точечными дефектами. В этой связи были сняты и проанализированы картины диффузного рассеяния (КДР) легированных кристаллов до деформации, сразу после деформации, и по прошествии 1-2 месяцев после деформации. Картины диффузного рассеяния снимали по той же методике, что и ПФ, в окресности (1-3°) узла обратной решетки [133]. Известно, что это область рассеяния по Хуангу, где наблюдается диффузное рассеяние рентгеновских лучей на точеных дефектах типа замещения и внедрения и на их кластерах [184]. В исходных кристаллах наблюдался 4й порядок симметрии распределения интенсивности диффузного фона вблизи Вульф-Брэгговского максимума {220}. В деформированных кристаллах на КДР снятых в тех же условиях, наблюдается 2й порядок

симметрии в распределении интенсивности диффузного фона, который усиливается в 4-5 раз по сравнению с исходными кристаллами, а при хранении от одного до двух месяцев в деформированных кристаллах появляется Зй порядок симметрии. Одновременно на дифрактограммах появляется линия {111} (Рис. 14. а, б). Таким образом, два механизма старения при комнатной температуре в кристаллах KCl:Sr после деформации при повышенных температурах, до степеней 60-70%, обеспечивают сохранение высоких прочностных свойств, приобретенных за счет легирования и деформирования в течение, как минимум, двух лет. Первый механизм старения связан с диффузией стронция и выпадением частиц фазы KSr₂Cl₅, которые сдерживают первой стадии рекристаллизации, рост зерен на ограничивая долю рекристаллизованного материала 8-10% объема. Второй тип старения, о котором свидетельствуют одновременное появление линии {111} и третьего порядка симметрии распределения диффузного фона вблизи узла обратной решетки, состоит во взаимодействии дефектов решетки KCl с примесью, обеспечивающем стабильность упрочненной матрицы.



Рис. 14. Картины диффузного рассеяния (КДР) в окрестности 1° от узла ОР {220}, KCl:0.06вес%Sr: а- после деформации ε=70%, б – деформированный образец после хранения 1 месяц при 25°C, указаны уровни интенсивности в долях максимального значения по всей КДР.

Среди факторов, оказывающих влияние на свойства ЩГК, важных, с точки зрения возможностей использования в ИК оптике, является

гигроскопичность этих кристаллов [185]. Адсорбция влаги из окружающей среды приводит к увеличению коэффициента поглощения на длине волны СО2 лазера 10.6 мкм в поверхностном слое кристаллов KCl [3] за счет вклада вносимого ионами гидроксила, часто присутствующими в ЩГК в составе комплекса, содержащего ОН в позиции аниона, а также катиона и вакансии [185]. Автором в соавторстве с Б. А. Гнесиным исследовано влияние влажности в диапазоне температур от -13 до +60°C на рекристаллизацию и старение деформированных кристаллов KCl:0.06 вес%Sr пластически [89, 138]. Кристаллы были деформированы в условиях, описанных ранее. Выбор деформации температур выдержки после обусловлен что тем, В псевдобинарных системах KCl-H₂O и KCl-SrCl₂ возможно образование кристаллогидратов в диапазоне температур от -18 до +60°C [186, 187]. Нами было обнаружено, что частицы кристаллогидратов SrCl₂·6H₂O образуются в процессе старения по границам рекристаллизованных зерен в условиях повышенной влажности при температурах от -13 до +25°C, соответственно, наблюдается появление фазы на дифрактограммах (Рис. 15). С увеличением времени выдержки до 12 месяцев дифракционные линии кристаллогидрата исчезают, частицы этой фазы растворяются водным конденсатом, образуя солевой раствор, который разрушает кристаллы по границам зерен (Рис. 16). В то же время, при нормальной влажности в процессе старения при температурах от +3 до 25°C образуется хлорид KCl·2SrCl₂, а при температуре отжига +60°C после деформации выделяется фаза α-SrCl₂ (Рис. 17а, б). Фазы выделяются из раствора после первого этапа термообработки, твердого И остаются стабильными при последующем хранении при нормальной влажности воздуха Фазовый при комнатной температуре. анализ деформированных поликристаллов удалось провести благодаря специальной методике дифракционной съемки предложенной в [137].



Рис. 15. Дифрактограмма кристалла KCl:Sr после деформации ε=70% и выдержки при T= -10°C и влажности 70% в течение 6 месяцев.



Рис. 16. Микроструктура кристалла KCl:Sr после деформации ε=70% и выдержки при T=+20°C в течение 3 месяцев, влажность 70%.



Рис. 17. Дифрактограммы кристаллов KCl:0.06 вес%Sr после деформации ϵ =70% и последующей выдержки: а - при T= +3°C, t=2 месяца, затем при T=+25°C в течение 6 месяцев, б – при T=+60°C, t=60 мин, затем в течение 8 месяцев при T=+25°C, излучение МоКа.

Исследования кинетики рекристаллизации после пластической деформации кристаллов KCl:0.06 вес%Sr, находящихся в состоянии твердого раствора до и после деформации, показали, что присутствие воды увеличивает скорости зарождения и роста зерен на первой стадии рекристаллизации при комнатной температуре. В присутствии паров воды выделяются тонкие пластины кристаллогидрата по границам растущих зерен, что приводит не только к снижению твердости, но и к разрушению кристаллов. Обнаружено, что температура выдержки в диапазоне от -13 до +60°C оказывает существенно меньшее влияние на скорость рекристаллизации и механические свойства кристаллов, чем повышенная влажность (Рис. 18, Рис. 19). Понижение содержания влаги на начальном этапе выдержки деформированных кристаллов: например, за счет последеформационного отжига при температурах от +60 до +120°С, или за счет выдержки в вакууме в течение 2-3 месяцев позволяет структуру деформации и состояние твердого раствора сохранить В деформированных кристаллов, заметно снизить скорость рекристаллизации (Рис. 18). Таким образом, удается сохранить в течение длительного времени высокий уровень микротвердости, достигнутый при деформации (Рис. 19).



Рис. 18. Зависимость объемной доли рекристаллизованых зерен α , % в кристаллах KCl:0.06 вес%Sr от времени выдержки t, месяцев после ПД : (1) T= –13°C; (2) T= +20°C, влажность 80%; (3) T= +20°C, влажность 50%; (4) T= +3°C, влажность 50%; (5) T= +20°C, влажность 50%, предварительно выдержан в откачанной ампуле при P=10⁻²мбар, 2 месяца при T= –13°C; (6) T = +20°C, влажность 50%, предварительный отжиг T= +60°C, t=30мин; (7) T= +20°C, влажность 50%, предварительно выдержан в откачанной ампуле выдержан в откачанной ампуле при P=10⁻²мбар, 2 месяца при T= +20°C.



Рис. 19. Зависимость микротвердости по Виккерсу Н, МПа кристаллов KCl:0.06 вес%Sr от времени после ПД при различных условиях хранения: (**•**) $T = -12^{\circ}$ С, влажность 80%; (**•**) $T = -12^{\circ}$ С, в откачанной ампуле $P = 10^{-2}$ мбар, 2 месяца, затем при $T = +20^{\circ}$ С, влажности 50%; (**•**) $T = +20^{\circ}$ С, в откачанной ампуле при $P = 10^{-2}$ мбар, 2 месяца, затем при $T = +20^{\circ}$ С, влажности 50%; (**•**) $T = +20^{\circ}$ С, в откачанной ампуле $T = +60^{\circ}$ С, t = 30мин, затем $T = +20^{\circ}$ С, влажность 50%; (**•**) $T = +20^{\circ}$ С, влажность 50%.

1.2. Рекристаллизация после полиморфного превращения под давлением чистых и легированных стронцием кристаллов хлорида калия.

Для повышения механических характеристик ЩГК, кроме перечисленных методов упрочнения, в конце прошлого столетия применяли обработку высоким давлением [39, 40]. Известно, что высокие давления, оцениваемые как начало фазового перехода из фазы низкого давления с решеткой NaCl (структурный тип B1) в фазу высокого давления с решеткой CsI (структурный тип B2) в кристаллах KCl, по разным источникам, составляют 19±0.2 кбар [38] и 20.9±0.3 кбар [37], это полиморфное превращение заканчивается при 28.2±1 кбар [192] и носит мартенситный характер [36]. Превращение считалось полностью обратимым. После снятия давления предел текучести кристаллов KCl достигал т_у= 50-55 МПа (до приложения давления, в исходных кристаллах τ_v =1-1.5 МПа) [39], а микротвердость возрастала от 93 до 150 МПа [137]. Но, как было показано в [39, 137], приобретенные свойства деградируют в течение 2 месяцев хранения при комнатной температуре, снижаясь до значений характерных для исходных монокристаллов, как показано в Табл. 2. Причины такого резкого изменения свойств до настоящих исследований были невыяснены. Автор в соавторстве с Гнесиным Б.А. и при участии Пересады Г.И. применили методику обработки высоким давлением, предложенную в [36] для исследований структурных и фазовых превращений в кристаллах KCl, KCl:0.02 вес%Sr, KCl:0.06 вес%Sr после обработки в диапазоне давлений от 16 до 21 МПа. Гидростатическое давление к кристаллу прикладывали через жидкость, которой служил керосин. При достигнутом образцы выдерживали 7 мин, затем снижали давление давлении ДО атмосферного за 30 с. Точность измерения давления составила ±0.2 кбар. Было показано, что при давлениях ниже 19 кбар фазовый переход В1⇔ В2 не происходит. Так, приложенное давление 16 кбар приводило лишь к увеличению плотности дислокаций в 10 раз по сравнению с исходным монокристаллом KCl [188]. Объемную долю мартенсита превращения оценивали методом случайных секущих [179]. Было определено, что доля материала, участвовавшего в переходе, увеличивается с ростом приложенного давления. Так оказалось, что в чистом KCl под давлением 20 кбар в фазу высокого давления (ВД) переходит 40% объема материала, тогда как при приложении давления 21 кбар доля мартенсита составляет 70%. Объемную долю мартенсита превращения оценивали по следам пластинок фазы В2. После снятия давления на плоскости {100} методом химического травления в 90% водном растворе этиленгликоля были выявлены несколько систем планарных дефектов, залегающих в нескольких плоскостях. Средняя длина полос составляла 150-200 мкм, а толщина 3-6 мкм (Рис. 20а). С использованием стандартных таблиц углов между плоскостями и направлениями в кубической решетке был проведен кристаллографический [189] пространственная анализ И сделана

реконструкция взаимного расположения дефектов. Было определено, что пересечения плоскостей дефектов с плоскостью скола лежат в направлениях <210>, <310>. В чистых и легированных Sr кристаллах после обработки давлением 20-21 кбар после инкубационного периода 5-7 дней зарождаются и растут зерна двойниковых ориентаций по отношению к исходной ориентации {100}<001>. На самой начальной стадии роста такие зерна видны на Рис. 20а. Рост зерен на последующих стадиях рекристаллизации показан на Рис. 216, в. Кинетические кривые рекристаллизации при комнатной температуре описывают все стадии рекристаллизации кристаллов, начиная с роста зерен большеугловых двойников. миграции границ при первичной затем рекристаллизации, и заканчивая собирательной рекристаллизацией (Рис. 21). На полюсных фигурах этот процесс отражается в появлении ориентаций {212}, двойниковых по отношению к исходной (Рис. 22 а, б), а затем близких к ним $\{135\}, \{355\}, \{335\}$ [188], с увеличением времени хранения текстура рассеивается. Все процессы рекристаллизации заметно ускоряются при отжиге. Установлено, что отжиг при T_{an}= 200°C в течение 1 ч приводит к завершению собирательной рекристаллизации в кристаллах KCl, формированию зерен с тройными стыками различных ориентаций (Рис. 23 а, б).



Рис. 20а. Микроструктура кристалла КС1:0.06 вес% Sr после обработки ВД 21 кбар, 3 дня при T=25°C после снятия давления.



Рис. 20б. Микроструктура кристалла KCl:0.06 вес%Sr после



обработки ВД 21 кбар, 9 месяцев при Т=25°С после снятия давления.

Рис. 20в. Микроструктура кристалла KCl:0.06 вес% Sr после обработки ВД 21 кбар, 12 месяцев при T=25°C после снятия давления.



Рис. 21. Зависимость доли рекристаллизованных зерен α,% от времени выдержки t при T=25°C после полиморфного превращения под давлением 21 кбар для кристаллов KCl (■) и KCl:0.06 вес%Sr (□).

Таким образом, автором с соавторами было показано, что наблюдавшееся снижение прироста предела текучести и твердости приобретенных за счет обработки высоким давлением (ОВД) кристаллов щелочных галоидов обусловлено процессами рекристаллизации при комнатной температуре. В течение 3-3.5 месяцев в чистых кристаллах КС1 рекристаллизуется 100% объема, а в кристаллах КС1:0.06 вес% Sr доля рекристаллизованного объема α составляет 80%.

Таблица 2. Микротвердость кристаллов КСl после обработки давлением P=20-21 кбар

Образцы	Микротвердость HV, МПа					α%	ВД,
	1	2	3	4a	46		кбар
KC1	93	150	80	80	80	100	20
KCl:0.02Bec%Sr	118	160	150	140	106		20
KC1:0.02вес%Sr	118	250	195	195	136	60	21
KC1:0.06вес%Sr	153	210	120	120	108	60	20
KC1:0.06вес%Sr	153	250	122	122	96	70	21

Обозначения в Таблице 2: 1-исходные образцы, 2-сразу после снятия ВД, 3через 2 месяца после ОВД, 4а – среднее по образцу значение HV через 3 месяца после ОВД, 4б - значение HV по рекристаллизованным зернам через 3 месяца после ОВД, а,% доля рекристаллизованного материала после хранения 3 месяца.

К окончанию процесса первичной рекристаллизации происходит падение твердости до исходных значений (Табл. 2). Падение твердости в легированных кристаллах ниже исходного значения связано с выпадением частиц второй фазы из твердого раствора и с уменьшением концентрации структурных дефектов при росте рекристаллизованных зерен, как в легированных, так и в чистых кристаллах KCl. Как и в случае рекристаллизации легированных Sr

кристаллов KCl после пластической деформации, в процессе старения после ОВД появляется моноклинная фаза KCl ·2SrCl₂ (39-1136 JCPDS), частицы которой выпадают по бывшим межфазным границам и границам новых зерен и, кинетических кривых (Рис. 21), как видно ИЗ тормозят рост рекристаллизованных зерен по сравнению с ростом зерен в нелегированном KCl после ОВД. Объемная доля частиц диаметром 2-3 мкм в кристаллах KCl:0.06 вес% Sr по оценке, сделанной по картине в поляризованном свете, составляет $\gamma = 0.20 \pm 0.02\%$ после 6-8 месяцев выдержки после ОВД. В основном, старении выпадает моноклинная фаза двойного хлорида, но при на дифрактограммах также заметны линии орторомбического α -SrCl₂, известного, как фаза высокого давления, появляющаяся при давлениях не ниже 2 кбар [190]. Она может быть заморожена до нормального давления и комнатной температуры (Рис. 22а). В исходном состоянии, и сразу после снятия давления кристалл содержащий 0.06 вес% Sr находился в состоянии твердого раствора, на дифрактограммах присутствовали только линии матричной фазы KCl (Рис. 22a).



Рис. 22. Дифрактограммы порошков KCl:0.06 вес%Sr : а- исходного кристалла, б- через 6 месяцев после OBД, излучение MoKα.

Идентификация фаз проводилась по наличию нескольких линий данной фазы, полученных при разных ориентациях образца кристалла при дифрактометрической съемке по методике описанной в [137], при условии, что угол дифракции отличался от табличного значения не более, чем на 0.4°

(аппаратная ошибка при наклоне образца до 35°), а интенсивность линии удовлетворяла критерию $I_{\text{max}} \ge 3(I_{\text{back}})^{1/2}$, где I_{max} - интенсивность линии в максимуме, I_{back} - уровень фона [191]. Данные по определению фазы α -SrCl₂ в кристаллах KCl:0.06 вес%Sr после снятия ВД и хранения при комнатной температуре в течение 6 месяцев приведены в Табл. 3.

В таблице указаны: Р- приложенное ВД; $2\theta_{t}$ - табличный Вульф-Брэгговский угол; $2\theta_{exp}$ - экспериментальный угол дифракции локального максимума; I_{max}/I_{back} - экспериментальное значения интенсивности в максимуме и фона; υ - угол наклона, ϕ -угол поворота образца при съемке.

Таблица 3. Выборочные данные рентгенофазового анализа для фазы α-SrCl₂ (32-1225 JCPDS)

Р, кбар	Фаза	Линия	$2\theta_{\rm t}, \circ$	$2\theta_{\rm exp}, ^{\circ}$	$I_{\rm max}/I_{\rm back}$	υ, °	φ, °
20	α -SrCl ₂	(101)	10.54	10.66	75/50	25	180
20	α -SrCl ₂	(101)	10.54	10.66	75/50	10	275
21	α -SrCl ₂	(101)	10.54	10.52	82/50	5	330
21	α -SrCl ₂	(200)	10.77	10.72	75/50	15	165
21	α -SrCl ₂	(121)	14.08	14.03	75/50	10	275
21	α -SrCl ₂	(211)	14.75	14.74	70/40	5	330
20	α -SrCl ₂	(211)	14.75	14.75	65/40	10	275
21	α -SrCl ₂	(222)	23.28	23.28	313/60	25	180

Появление новых фаз оказывает заметное тормозящее влияние на скорость рекристаллизации в тех случаях, когда продолжительность стадии роста двойников соизмерима по времени с процессами старения и выделения фаз, содержащих стронций.

В данной работе было показано, что процессы старения после ОВД идут в 3-4 раза медленнее, а рост зерен в 3-4 раза быстрее, чем после пластической деформации кристаллов KCl с одинаковым содержанием стронция. Значения

коэффициента диффузии Sr в кристаллах после ОВД оказываются, по нашим оценкам, на 2 порядка ниже, чем при старении после ПД. Из полюсных фигур видно, что состояние после ОВД гораздо ближе к монокристаллу, чем после ПД. Устойчивость ориентации может быть обеспечена, если двойниковых зерен сравнительно немного, а крупные новые зерна, занимающие примерно 2/3 объема, имеют ориентацию, близкую к исходной, что происходит благодаря Также нет заметной коалесценции субзерен. анизотропии диффузного рассеяния рентгеновских лучей в области рассеяния по Хуангу, в отличие от того, как это наблюдалось в КДР пластически деформированных кристаллов, где четко определялась симметрия третьего порядка в распределении максимумов интенсивности (Рис. 14). Очевидно, что поскольку концентрации точечных и линейных дефектов в кристаллах после ОВД ниже, чем после ПД, в них меньше вероятность образования путей ускоренной диффузии стронция. В условиях, когда рост двойниковых зерен не сдерживается частицами второй фазы, рекристаллизация протекает заметно быстрее. Кроме того, на скорость рекристаллизации влияет запасенная энергия ОВД, которая превышает соответствующие величины для ПД, на что указывает существенный прирост микротвердости достигаемый при обработке ВД. Он может быть на 40% выше достигнутого за счет ПД (Табл. 1 и Табл. 2), но при этом, оказывается заметно менее долговечным по причинам, которые определяют различия в кинетике рекристаллизации.

Помимо того, на скорость рекристаллизации после полиморфного превращения под давлением оказывает влияние градиент свободных энергий решеток двух фаз, присутствующих в кристаллах после снятия давления. В отличие от имевшихся ранее представлений о том, что переход под давлением кристаллов KCl из решетки B1 в B2 является полностью обратимым [36-40], проведенный в данной работе рентгенофазовый анализ поликристаллов показал, что после неполного полиморфного превращения при давлениях 20-21 кбар, в кристаллах остается фаза высокого давления, которая сохраняется при комнатной температуре и нормальном давлении в течение не меньше 12

месяцев после ОВД (Рис. 23а, б). Следует отметить, что наблюдаемые в кристаллах после снятия давления линии фазы высокого давления B2 {110}, {200}, {211} совпадают с линиями на порошках КСl, наблюдавшимися непосредственно под давлением 19.3 кбар [38], что соответствует обычному набору линий данного структурного типа. Как правило, количество линий и их интенсивность тем выше, чем меньше стронция содержится в образце.



Рис. 23. Дифрактограммы образцов чистого КСl после ОВД 21 кбар и хранения при 25°C: (а) 6 месяцев, (б) 8 месяцев, излучение МоКα.

1.3. Фазовый переход из кубической в орторомбическую фазу кристаллов фторида свинца, стимулированный деформацией.

Исследования фазового превращения из кубической в орторомбическую фазу фторида свинца относятся к изучению фазовых переходов в еще одной группе галогенидов металлов. Эти исследования, проведенные автором с соавторами [132], позволили получить новые данные о полиморфных превращения в кристаллах с решеткой типа CaF₂, благодаря разработанной методике наблюдения авторами оптически анизотропных частиц В Оказалось поляризованном свете. возможным выяснить механизм стимулированного пластической деформацией фазового превращения *β*- $PbF_2 \rightarrow \alpha - PbF_2$ при деформации с постоянной скоростью и при постоянной внешней нагрузке. Была использована специальная конструкция для нагрева образцов, разработанная Н. В. Классеном, позволившая следить «in-situ» за превращением в деформированных кристаллов при отжиге.

Известны две модификации кристаллов дифторида свинца [193]: орторомбическая α -PbF₂ (Pnma) и кубическая β -PbF₂ (Fm3m). Выращенные из расплава кристаллы имели кубическую модификацию, метастабильную вплоть до 4.2 К. Деформацию кристаллов осуществляли в температурном интервале 0.3-0.48T_m (T_m = 1095K). Выбор интервала температур обусловлен тем, что ниже $0.3T_{\rm m}$ кристаллы очень хрупкие, а при T = $0.52T_{\rm m}$ (573K), происходит переход α -PbF₂ $\rightarrow\beta$ -PbF₂ с объемным эффектом 10%, выше которого β -фаза при атмосферном давлении [194]. Вырезанные устойчива В форме параллелепипедов образцы размерами 3х3х8 мм деформировали одноосным сжатием при ориентациях вдоль оси <111>, <100>, <110> в режиме ползучести и в активном режиме со скоростью $3 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$. При деформации вдоль оси <111> наблюдались три системы скольжения {100}<110>, при деформации вдоль <100>, <110> работают 2 системы скольжения {110}<110>. В [192] методом рентгенофазового анализа был обнаружен фазовый переход β -PbF₂ $\rightarrow \alpha$ -PbF₂ при аналогичных условиях деформации. Были установлены ориентационные соотношения фаз и предложены механизмы соответствующих атомных перестроек в элементарной ячейке, обеспечивающие фазовый переход с межфазной сохранением когерентной границы. Однако, оставался невыясненным механизм превращения в объеме кристалла. В данной работе для выяснения макроскопического механизма перехода была использована оптическая микроскопия. Как большинству кристаллов низких сингоний, орторомбическому фториду свинца присуща оптическая анизотропия. Это позволяет наблюдать частицы *α*-PbF₂ «на просвет» и «на отражение» в поляризованном свете. Были специально выращены пластинки известной толщины α-PbF₂ из раствора, и на них была измерена разность показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей, которая составила $N_e - N_o = 3 \cdot 10^{-3}$. Это значение было использовано для измерения толщины

частиц орторомбической фазы с помощью оптического компенсатора. Появление частиц орторомбической фазы наблюдалось при деформации при температурах от 0.4 до до 0.48T_m. Это соответствует данным рентгенофазового анализа [192]. С ростом температуры в этом интервале относительная доля орторомбической фазы увеличивалась, и, напротив, она уменьшалась с увеличением скорости деформации. Это указывает на диффузионный характер перехода. Было показано, что частицы *α*-PbF₂ близки по форме к равноосным, распространение фронта новой растущей фазы начинается с поверхности, местами зарождения фазы на поверхности и в объеме служат полосы скольжения, как показано на Рис. 24а. Поэтому при прочих равных условиях, наибольшее количество орторомбического фторида свинца наблюдается при ориентации оси деформации вдоль <111>. На Рис. 246 в поляризованном свете при скрещенных поляризаторах на фоне оптически изотропного β -PbF₂ видны пропускающие свет частицы α -PbF₂. Доля орторомбической фазы увеличивается при выдержке под нагрузкой, как показано на Рис. 24в. При последеформационном отжиге при $T_{an} = 0.43T_m$ двухфазного образца «in situ» наблюдалось увеличение доли орторомбической фазы, как при продвижении фронта растущей фазы, так и за счет увеличения толщины и диаметра пластин, как показано на Рис. 25. Таким образом, проведенные в работе исследования показали, что стимулированный пластической деформацией фазовый переход β -PbF₂ $\rightarrow \alpha$ -PbF₂ является термоактивированным диффузионным процессом, идущим по типу зарождение-рост.



Рис. 24а. Зарождение частиц орторомбической фазы в полосах скольжения кубического PbF₂. T_d =200°C, ϵ =17%. Плоскость {112}, направление деформации совпадает с <111>.



Рис. 246. Появление частиц α -PbF₂ при деформации кристалла β -PbF₂, T_d=250°C, ϵ =20%.



Рис. 24в. Рост частиц α -PbF₂ под нагрузкой, T_d=250°C, предварительная деформация ϵ =20%, t= 1ч под нагрузкой 32 МПа.



Рис. 25. Зависимость толщины пластин α -PbF₂ h от времени последеформационного отжига t, отжиг при $T_{an} = 200^{\circ}$ C.

1.4. Локализация пластической деформации в кристаллах LiF, KCl.

Дислокационные механизмы пластической деформации в ЩГК хорошо изучены [22-26]. Известно, что в гцк решетке типа NaCl могут работать до 12 систем скольжения, в которых действуют винтовые и краевые полные дислокации с векторами Бюргерса типа $\vec{b} = a/2 < 110 >$. В наших

экспериментах по деформированию монокристаллов LiF при температуре $T_d = 0.26T_m$ и скорости деформации $2 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ было показано, что работают, в основном, винтовые дислокации в двух системах скольжения, находящихся под углом 45° к оси деформации, но могут быть задействованы также краевые дислокации. На Рис. 26а показано формирование линий скольжения, состоящих из дислокаций, выходы дислокаций выявлены травлением в пересыщенном растворе: PbCl₂ в этиловом спирте. На Рис. 266 показаны полосы скольжения на боковой грани кристалла, деформированного сжатием до $\varepsilon = 15\%$.

Однако, при усилении неоднородности деформации, может наступить потеря устойчивости пластического течения, что приводит к локализации деформации. При этом, на кривой деформации обычно образуется «зуб» текучести, который может быть связан с «геометрическим смягчением» поворотом плоскости скольжения и, соответственно, изменением фактора Шмида, интенсивным размножением дислокаций, или с динамическим деформационным старением [183]. Исследования показали, что локализация пластической деформации (ЛПД) может проявляться не только в металлах и В кристаллах щелочных галоидов при определенных сплавах, но И температурах, скоростях нагружения и степенях деформаций [195-199, 201]. На микроскопическом уровне это явление проявляется в появлении полос локализованного сдвига (ПЛС), параметры которых изучали с помощью оптической микроскопии [199], оптического интерферометра [201].



Рис. 26. а- ямки травления указывают выходы дислокаций на боковую грань $\{100\}, \varepsilon = 5\%$; б- ступени, образованные полосами скольжения на боковой грани $\varepsilon = 15\%$, x500.

Автором в соавторстве с А. Г. Мелентьевым была впервые применена контактная профилометрия для исследования ПЛС. Применение этого метода позволило впервые напрямую измерить высоту и ширину ПЛС и изучить локализацию ПД в кристаллах LiF и KCl даже при очень малых степенях деформации ε =0.5-2%, а также установить диапазон скоростей, при которых наблюдается образование этих полос.

Для исследований были выбраны образцы монокристаллов LiF, KCl, содержание контролируемых металлических примесей Ca, Mg, Mn, Cu, Sr, Cd, Ba, Cs в них, измеренное методом ИСП-АЭС, составляло не более 10^{-4} вес%. Деформацию образцов размерами 3x3x15 мм, выколотых по плоскостям спайности {100}, проводили на машине Instron с постоянными скоростями $5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ до ε =0.5-2% в интервале температур 20-750°C (0.26-0.91T_m) LiF и 20-650°C (0.28-0.88T_m) KCl, и охлаждали с печью со скоростью 50° /ч.

Топографические измерения микроструктуры поверхности образцов выполнены при комнатной температуре с помощью профилометра Talystep Taylor-Hobson по методике разработанной А. Г. Мелентьевым [200]. Для

ступеней, грани образцов сканировали измерения высоты алмазным коническим индентором с радиусом кривизны острия 12.5 мкм, движущемся со скоростью 25 мкм/с в направлении перпендикулярном линии дефекта на расстояние 100-250 мкм. В зависимости от увеличения по вертикальной шкале: $5 \cdot 10^3$ или $5 \cdot 10^4$, точность измерения высоты ступени составляет ± 0.1 мкм или ±0.01 мкм. Профиль расщепленной ступени И соответствующая микрофотография показаны на Рис. 27.



Рис. 27. Разветвленная ПЛС в LiF, є'=5·10⁻⁵ с⁻¹, є=1%: микрофотография x125, справа профилограмма, высоты ступеней в микронах.

Было обнаружено, что в кристаллах LiF и KCl локализация ПД начинается при одинаковой гомологической температуре $T_d=0.51T_m$. Было установлено, что диапазон скоростей деформации, при которых формируются ПЛС $\varepsilon'=5\cdot10^{-6}-10^{-4}$ с⁻¹. При более высоких скоростях деформации по объему распространялись обычные полосы скольжения. В указанном диапазоне степеней деформации, как в LiF, так и в KCl, высота ПЛС ($H_{IIЛC}$) увеличивается с увеличением ε %, с увеличением T_d , со снижением ε' . Однако, как видно из Табл. 4, при одинаковых параметрах деформации высота ступеней в KCl намного ниже, чем в LiF.

Материал	Т _d , К (доля от	ε', c ⁻¹	ε,%	$H_{\Pi\Pi C}$, мкм
	T _m)			
KCl	723(0.70)	$5 \cdot 10^{-6}$	1	1.2
KCl	923(0.88)	$5 \cdot 10^{-6}$	1	1.8
LiF	573(0.50)	10 ⁻⁵	0.5	1.1
LiF	993(0.88)	10 ⁻⁵	1	8
LiF	993(0.88)	$5 \cdot 10^{-6}$	1	20

Таблица 4. Высота ступеней ПЛС на грани {100} выхода винтовых дислокаций

Измеренная высота ступеней на поверхности образца, оставляемая при прохождении ПЛС, позволила оценить число дислокаций, формирующих полосу, по оценке, предложенной в [183]:

$$\gamma = n^3 b \rho_0^{1/2} / z ,$$

где $\gamma = h/d = 5 \cdot 10$ - деформация в локализованном сдвиге, равная высоте ступени, деленной на ее ширину, n – число дислокаций, сформировавших ступень, величина вектора Бюргерса $b=2.85 \cdot 10^{-8}$ см в LiF, $\rho_d = 10^6$ см⁻² - исходная плотность дислокаций, z = 12 – число возможных систем скольжения, в г.ц.к. решетке. Число дислокаций, формирующих единичную ПЛС, n=100-150. Как видно из Рис. 28 а, б, при одинаковых условиях деформации в кристаллах КСІ ветвление ПЛС и их волнистость гораздо заметнее, чем в LiF. Было показано, что в обоих материалах волнистость полос увеличивается с ростом температуры, что объсняется поперечным скольжением дислокаций, которое начинается при меньших напряжениях и температурах в более мягком KCl.



Рис. 28. ПЛС в кристаллах при ε=1%, ε'= 5·10⁻⁶ с⁻¹: a-LiF T_d = 0.88T_m, б-KCl, T_d=0.70T_m.

Было обнаружено, скорость деформации что также оказывает распространение ПЛС: с ее увеличением существенное влияние на увеличивается число ветвей в каждой группе ПЛС. На Рис. 29 а, б показано ветвление ПЛС при ε'=10⁻⁴ с⁻¹ и схема расщепления, которая показывает, что расщепление полос происходит подобно тому, как образуются одиночные ступени на дислокациях при их пересечении [183]. Следует отметить, что измеренные профилометром высоты полос после расщепления в сумме равны высоте ПЛС до расщепления.



Рис. 29. Расщепление ПЛС в LiF при $T_d=0.8T_m$, $\epsilon'=10^{-4}$ c⁻¹: а-микрофотография, x200; б-схема.

Из микрофотографий расщепления ПЛС на Рис. 27а и Рис. 29а, из схемы расщепления полос сдвига (Рис. 29б) и соответствующих профилограмм (Рис. 27б) следует, что ветви ПЛС после пересечения с линиями другой системы скольжения дислокаций движутся на разных уровнях высоты относительно

плоскости грани, т.е. при пересечении линий разных систем скольжения генерируются ступени на ПЛС, движение которых неконсервативно и, аналогично, движению ступеней на дислокациях, которое контролируется диффузией вакансий [183]. Этот вывод согласуется с данными [196], где показано, что деформация, осуществляемая зарождением и развитием ПЛС в ЩГК имеет термоактивированный характер. Полученные в данной работе результаты позволили оценить скорость деформации на стадии локализации ПД, происходящей при отсутствии упрочнения. Скорость деформации оценивается по формуле предложенной в [183]:

$$\dot{\varepsilon} = \rho_{\infty} b < v_{LSB} >$$

где $\rho_{\infty}=10^5$ см⁻², плотность дислокаций вдали от ПЛС, $b=2.85\cdot10^{-8}$ см – вектор Бюргеса полной дислокации в LiF, <vLSB> =h/t скорость поперечного распространения ПЛС (*h*- ширина ПЛС, *t*- время ее распространения). Принимая во внимание линейную зависимость высоты ступени ПЛС на поверхности от общей деформации [197], полагаем, что ПЛС распространяется в течение всего времени деформирования. Тогда, при деформации $\varepsilon = 0.5\%$, $\varepsilon' =$ 10⁻⁵ с⁻¹, h = 10 мкм, t = 400 с, $\langle v_{LSB} \rangle = 2.5 \cdot 10^{-2}$ мкм/с и, следовательно, $\dot{\varepsilon} = 7 \cdot 10^{-9} c^{-1}$. Полученное значение соответсвует режиму деформации, осуществляемому скольжением дислокаций, контролируемым ИХ переползанием [183].

Было показано, что при малых степенях деформации ε =0.5-2%, в интервале скоростей деформаций от $\varepsilon' = 2 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ до 10^{-4} c^{-1} при температурах деформации 0.5-0.88T_m пластическая деформация в кристаллах LiF, KCl осуществляется зарождением, движением и размножением полос локализованного сдвига, плотность дислокаций в которых в 10-15 раз выше, чем в остальном объеме образцов.

Установлено, что повышение скорости деформации ведет к размножению ПЛС, их расщеплению, увеличению количества ветвей в каждой группе, при

этом, сумма высот ветвей равна высоте ПЛС до начала расщепления. При скорости деформации выше 10⁻⁴ с⁻¹, деформация становится обычной гетерогенной ПД с однородно распределенной плотностью полос скольжения.

Показано, что пересечение ПЛС с дислокациями других систем скольжения приводит к генерации ступеней, неконсервативное движение которых, контролирует скорость локализованной пластической деформации, осуществляемой посредством движения ПЛС.

1.5. Выводы.

1) В главе 1 экспериментально показано, что в кристаллах щелочных галоидов после пластической деформации до 60-80% при температурах ниже начала динамической рекристаллизации T_d<0.57T_m, происходит статическая рекристаллизация при комнатной температуре, которая начинается с зарождения и роста зерен двойниковых ориентаций по отношению к деформированной матрице с кристаллографической текстурой {001}<100>, за которой следуют стадия роста зерен путем миграции большеугловых границ общего типа И собирательная рекристаллизация. Показано, ЧТО при легировании кристаллов KCl добавкой стронция на уровне сотых долей процента, происходит старение после деформации, выделяются частицы второй фазы KCl·2SrCl₂, которые тормозят процесс рекристаллизации на стадии роста зерен двойниковых ориентаций, выделяясь по их границам.

2) Показано, что в кристаллах КСІ после обратимого полиморфного превращения под давлением 20-21 кбар рекристаллизация при комнатной температуре происходит качественно подобно тому, как после пластической деформации осадкой, однако процессы рекристаллизации идут в 3-4 раза быстрее, чем после ПД. Обсуждаются причины отличий в кинетике рекристаллизации в обоих случаях. Обнаружено, что процессы старения в кристаллах КСІ:Sr после полиморфного превращения под давлением идут в 3-4 раза медленнее, чем после ПД. С помощью исследований диффузного рассеяния рентгеновских лучей показано, что это отличие обусловлено

различиями во взаимодействии дефектов кристаллической решетки с примесью. Помимо преобладающей второй фазы KCl·2SrCl₂, в легированных кристаллах KCl после ПП при старении выделяется фаза *α*-SrCl₂.

3) Обнаружено, что в условиях повышенной влажности воздуха В легированных деформированных кристаллах образуются кристаллогидраты $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, которые вызывают охрупчивание, выпадая по границам рекристаллизованных зерен при температурах от -13 до +25°C. Предложены режимы вакуумной термообработки и отжигов на воздухе, приводящие к высушиванию, которые не влияют на микроструктуру и механические свойства деформированных предотвращают кристаллов, но появление кристаллогидратов в дальнейшем.

4) Исследован механизм стимулированного пластической деформацией перехода из кубического в орторомбический дифторид свинца, и показано, что это переход имеет диффузионный характер и развивается по типу зарождение-рост.

5) Обнаружено, что при малых степенях деформации ε =0.5-2%, в интервале скоростей деформаций от ε' = 2·10⁻⁶ с⁻¹ до 10⁻⁴ с⁻¹ при температурах деформации 0.5-0.88T_m пластическая деформация в кристаллах LiF, KCl осуществляется зарождением, движением и размножением полос локализованного сдвига, деформация в которых в 10-15 больше, чем во всем остальном объеме. Приводится оценка скорости локализованной деформации, на основании которой сделан вывод о том, что деформация осуществляется скольжением винтовых дислокаций, контролируемым их переползанием.

6) Все экспериментальные данные получены в работе впервые и использованы для изучения механизмов пластической деформации, статической рекристаллизации и старения после деформации и полиморфного превращения чистых и слаболегированных кристаллов щелочных галоидов.

Глава 2

Фазовые превращения и микроструктура керамических материалов полученных

из нано- и микро- порошков халькогенидов металлов

2.1. Задачи получения новых объемных материалов AIIBVI.

В настоящее время широко используется множество различных методов получения объемных кристаллов соединений AIIBVI, детальный обзор этих методик содержится в [206]. Известны различные варианты получения этих полупроводниковых кристаллов из расплавов, среди которых широко распространены традиционный метод Бриджмена [44, 47, 48, 202], метод движущегося нагревателя [51, 55, 57, 203], метод вертикальной зонной плавки под давлением инертного газа [50, 52], также кристаллы этих соединений получали из раствора в расплаве [204, 205], из раствора [53], методом химического транспорта [59], осаждением из пара [61-63] и другими методами.

Применение сложной оснастки, поддержание высоких температур расплавов, высоких давлений паров инертного газа для подавления летучести компонентов, неоднородное распределение элементов по слитку, ввиду отличного от единицы коэффициента распределения в твердой фазе, создают большие трудности в получении кристаллов стехиометрического состава и требуют больших затрат на производство [50, 52, 210]. Эти обстоятельства стимулировали интерес к получению объемных материалов соединений AIIBVI более простыми и менее затратными средствами. Одним из способов получения кристаллических материалов для применения в разных областях техники стало порошковое производство – прессование материалов из микропорошков соединений, преимущественно, ZnS и ZnSe [207, 208]. Однако, свойства прессованных керамик были ниже, чем у монокристаллов, в частности, из-за высокой пористости. Так, светопропускание керамики ZnSe в ИК диапазоне на длине волны СО₂ лазера 10.6 мкм было на 20% ниже, чем у монокристаллов, у которых обычно эта величина составляет 70% [208, 206]. Техники порошкового производства были в дальнейшем развиты для получения керамики из осажденных из газовой фазы порошков ZnSe методом горячего изостатического прессования при температурах 700-1050°С и давлениях 34-205 МПа [209]. Горячее прессование порошков ZnSe с преобладающим размером частиц 60 мкм при температуре 900°С и давлениях 70 МПа с последующим отжигом при 950°C до 48 часов позволило получить плотную керамику с 95% плотностью плотности монокристалла, предназначенную ДЛЯ использования В светодиодах. Пики фотолюминесценции И электролюминесценции соответствуют значениям энергий для монокристаллов, но интенсивность их была заметно ниже, ее значение увеличивалось с увеличением времени прессования [211]. Разработанные в 70-х годах прошлого столетия методы прессования порошков ZnSe при высоких температурах и давлениях не дали сколь либо положительных результатов для производства керамик из других соединений AIIBVI.

Как [209, 211]. показали проведенные исследования горячее изостатическое прессование повышает плотность материала, снижает пористость, тем самым позволяя улучшить оптические характеристики керамики, например, светопропускание в ИК диапазоне. Однако, этот метод требует изготовления и эксплуатации высокотемпературных газостатов, длительного прессования и последующего спекания, что оказывается весьма дорогостоящим. Кроме того, прессование при температурах 700-1000°С нежелательно для соединений AIIBVI, содержащих летучие компоненты, которые могут испаряться, нарушая стехиометрию этих веществ. Прессование при высоких температурах на воздухе, к тому же, приводит к окислению материалов. Кроме того, процессы динамического возврата и рекристаллизации при высоких температурах [211] могут приводить к снижению твердости и механической прочности.

Таким образом, для получения объемных материалов AIIBVI с использованием порошковой технологии, желательно снизить температуру

прессования, чтобы избежать разложения, окисления соединений, понизить затраты на изготовление керамики.

В связи с такой постановкой вопроса возникли предпосылки для создания технологии прессования керамик на основе нанопорошков, которые имеют явные преимущества по сравнению с микропорошками, поскольку, чем выше дисперсность порошка, тем больше удельная доля поверхности, тем больше суммарная избыточная энергия, связанная с поверхностью, обеспечивающая перенос вещества. Сферическая форма частиц и монодисперсность порошка также способствуют уплотнению при прессовании: чем ближе форма частиц к сферической, тем меньше площадь контакта при их сближении, и тем больше удельное давление на контакте, вызывающее пластическую деформацию, что приводит к уплотнению и залечиванию пор [214].

В более ранних исследованиях нанопорошки CdTe, CdSe, CdS получали из растворов методом пиролиза органометаллических реагентов, впрыскиваемых в растворитель [212]. Позже такая же методика была применена для получения монодисперсного порошка CdSe с размером частиц 10-20Å, которые осаждались в гексагональной фазе [213]. Было показано, что размер порошка влияет на давление фазового превращения вюрцита в сфалерит, которое повышается от 2 ГПа в случае монокристалла до 4.8 ГПа для частиц размером 10Å.

Впервые в нашей лаборатории была разработана установка для получения нанокристаллов AIIBVI прямым осаждением из пара [66]. Наиболее перспективными представлось выращивать нанокристаллы соединений CdTe, $Cd_{1-x}Z_xnTe$, $ZnSe_{1-x}Te_x$, монокристаллы которых в настоящее время применяются в ИК оптике, а также в качестве материалов детекторов ионизирующих излучений [10, 11, 12, 41, 42, 50, 51, 55, 56].

2.2. Фазовые превращения и микроструктура керамического материала при холодном прессовании нанопорошка теллурида кадмия.

С помощью установки, схема которой показана на Рис. 30 были впервые получены нанопорошки CdTe, а в дальнейшем Cd_{1-x}Zn_xTe, ZnTe, ZnSe_{1-x}Te_x.



Рис. 30. Схема установки для прямого осаждения из паровой фазы нанокристаллов соединений AIIBVI. Обозначения приведены на рисунке. Цифрами III, II, I обозначены зоны осаждения порошка, находящиеся при разных температурах.

Для получения синтезированного порошка исходную загрузку, состоящую из крошки заданного состава, оставшейся после выращивания монокристаллов, помещали в кварцевую трубку реактора, в кварцевую лодочку, из которой он испарялся, разлагаясь на компоненты, и, уносимый потоком гелия, осаждался в реакторе на кварцевую подложку в виде нанопорошка требуемого состава двойного или тройного соединения. Часть паров, уносимая за зону реактора, улавливалась ловушкой, заполненной этиловым спиртом, а также имеется коллектор для улавливания части паров, не израсходованных на рост нанокристаллов и выносимых из реактора потоком гелия. Газообразный гелий чистотой 99.99 % до поступления в реактор был очищен от паров воды через жидкий азот и от кислорода, который прореагировал с нагретым медным порошком при 800±10°C. Температура источника испарения варьировалась, в зависимости от состава загрузки. Так, например, для CZT, она составляла 800-850°C, скорость потока гелия, расход которого контролировался ротаметром, составляла 1000-1500 м/мин, температура в зоне осаждения составляла 540-610°C, для нанокристаллов кристаллов CdTe она была ниже, 400-450°C.

Размеры нанокристаллов оценивали по полной ширине пиков на половине высоты максимумов по спектрам порошковой рентгеновской дифракции (Рис. 31), используя формулу Селякова-Шеррера [215]:

$$D_{_{HKI}} = n\lambda/\beta\cos\theta \qquad (2.1)$$

где, D_{HKL} - размер области когерентного рассеяния (ОКР) в направлении перпендикулярном плоскости {HKL}, β – физическое уширение линии на дифрактограмме в радианах, λ - длина волны падающего рентгеновского излучения в ангстремах, n –коэффициент, зависящий от формы частицы, близкий к единице, θ - угол рассеяния (в шкале 2 θ). Напрямую размеры и форму нанокристаллов определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Рис. 32). Рентгеновскую дифракционную съемку на дифрактометре Siemens D-500 BRAUN и электронную микроскопию на приборе "JEM-100CX2 выполняли в ИФТТ РАН.


Рис. 31. Дифрактограмма осажденного из пара нанопорошка CdTe, излучение FeK *α*.



Рис. 32. Изображение в ПЭМ нанопорошка CdTe. Изображение получено в ЛСА ИФТТ РАН.

По оценкам, сделанным по уширению рентгеновских пиков на дифрактограмме, размеры нанокристаллов составляют 5-10 нм. Это согласуется размерами частиц, видимыми на изображении в просвечивающем с электронном микроскопе. При оценке дисперсности порошка по рентгеновским спектрам вклад в физическое уширение от микроискажений и дисперсности не оценку размеров наночастиц разделяли, поэтому следует считать приблизительной. Как следует из Рис. 32, форма частиц близка к сферической. Известно, атмосферном давлении что при могут существовать две кристаллические модификации CdTe [216]. Обычно, теллурид кадмия кристаллизуется в кубической фазе со структурой сфалерита с параметром решетки a=6.481Å (15-0770 JCPDS), которая остается стабильной практически до температуры плавления T_m = 1092°С. Также наблюдали метастабильную гексагональную фазу со структурой вюрцита (a = 4.58Å, c = 7.50Å) (19-0193 JCPDS) в тонких пленках, осаждаемых на подложки [217]. В наших экспериментах осажденные порошки CdTe состояли из смеси метастабильной гексагональной и стабильной кубической фаз. В нанопорошке содержится около 20% гексагональной фазы.

Для получения керамики из нанопорошков CdTe автором с соавторами был разработан способ холодного прессования, на который был получен патент РФ на изобретение [169]. В отличие от горячего прессования и горячего изостатического прессования, используемого для получения керамик из микропошков ZnSe, ZnS [207, 208, 209, 211], для получения плотного материала из нанопорошков CdTe не требуются высокие температуры и гидростатическое давление. Преимущества компактирования керамики из нанопорошков по сравнению с микропорошками обсуждались в п. 2.1 данной главы.

Полученные из паровой фазы нанорошки прессовали на машинах Instron в стальной форме диаметром от 10 до 20 мм при температурах в диапазоне 20-200°С (0.2-0.35T_m) и нагрузках от 20 до 700 МПа. При достижении заданного значения нагрузки образец выдерживали под нагрузкой от 0.5 до 120 мин. Ограничения по температуре прессования обусловлены тем, что при

74

температурах выше 300°С возможно частичное разложение веществ на компоненты, что приводит к нарушению стехиометрии [216]. Поэтому прессование таких материалов при высоких температурах нежелательно, т.к. контроль химического состава усложняет процесс и повышает стоимость получения материала.

Из дифрактограмм образцов, прессованных при разных давлениях в указанном диапазоне, следует, что две фазы вюрцит и сфалерит продолжают существовать и в поликристаллической керамике, полученной при давлениях 20-625 МПа. На Рис. 33а видно, что количество гексагональной фазы в керамике уменьшилось по сравнению с порошком. Доля гексагональной фазы уменьшается с ростом давления от 20 до 625МПа, соответственно от α_p =20% до 5%. При деформации при T=20°С переход в кубическую фазу практически полностью завершается при давлении 650 МПа. В то же время, происходят изменения в микроструктуре материала под воздействием внешней нагрузки. Границы зерен в керамике CdTe выявляли с помощью химического травления в растворе 7 об% Br в 93 об% CH₃OH. При неполном переходе в кубическую фазу в образцах после травления были обнаружены пластины двойников (Рис. 33 б), типичные для перехода вюрцит-сфалерит в кристаллах AIIBVI [218]. При комнатной температуре и давлении 650 МПа после выдержки под нагрузкой в течение 30 мин объемная доля этих пластин составляла 2 об%. После выдержки под этой нагрузкой в течение 120 мин следы двойников не наблюдались, структура представляла собой поликристалл со средним размером зерен 8 мкм, как показано на Рис. 34а. Эта структура обладает двухкомпонентной кристаллографической текстурой, которую наблюдали при съемке полюсных фигур ПФ {220} по методике, описанной в Главе 1. В основной кубической фазе в керамике CdTe наблюдалась острая аксиальная текстура <220>, а также текстура {001}<hk0> (Рис. 34 б). Обнаруженная острая текстура достаточно необычна для компактированных материалов, которые обычно имеют довольно рассеянную текстуру.



Рис. 33. Керамический материал полученный при прессовании нанопоршка CdTe под давлением 625 МПа при $T_d=20^{\circ}$ С, время прессования $t_d=30$ мин: а-дифрактограмма керамики, излучение FeK $\alpha_{1,2}$, б- микрофотография пластины двойника вюрцита в матрице сфалерита.



Рис. 34. Керамика CdTe, полученная прессованием нанопорошка под давлением 650 МПа при $T_d=20^{\circ}$ С, время прессования $t_d=120$ мин: а- микроструктура, б- ПФ {220}.

В результате прессования нанопорошка CdTe при комнатной температуре при давлении 650 МПа образуется практически однофазная керамика, состоящая из кубической фазы, со средним размером зерен 8 мкм, имющая острую аксиальную текстуру <220> и тип кубической текстуры $\{001\} < hk0>$, плотность этой керамики $\rho = 5.40$ г/см³, что составляет не менее 93%

рентгеновской плотности монокристалла, равной 5.856 г/см³ и 5.85 г/см³ для кубической фазы и гексагональной фаз, соответственно. Пористость, измеренная стандартным металлографическим методом [179], составляла 5-7%.

Было показано, что при прессовании при более высоких температурах происходит динамическая рекристаллизация в процессе нагружения и выдержки под нагрузкой. Так, в керамике прессованной при T_d = 200°C под давлением 650 МПа в течение 60 мин средний размер зерна увеличивается до 60 мкм, а доля рекристаллизованных зерен составляла 90% объема, что было показано послойным травлением по глубине прессованной заготовки. При этом, микронные и субмикронные поры продолжали залечиваться под давлением, и пористость уменьшалась до 2-3%.



Рис. 35. Керамика CdTe полученная прессованием нанопорошка при T_d =200°C, P= 650 MПa, t=60 мин: а- дифрактограмма керамики, излучение Cu*K* α_1 , б- ПФ {220}.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что при данном режиме прессования полностью завершается переход в кубическую фазу, при этом, узкие пики на дифрактограмме указывают на то, что в керамике не остается нанометровых частиц (Рис. 35а). И хотя в образцах прессованных при T_d = 200°C сохраняется аксиальная текстура, она становится гораздо более рассеянной, чем в образцах прессованных при 20°C (Рис. 356).

Были исследованы некоторые свойства керамики, приготовленной из нанопорошков CdTe, важные для практического использования в областях, где

обычно применяются монокристаллы CdTe, а именно, в ИК оптике и для детекторов ионизирующих излучений.

Микротвердость прессованного CdTe исследовали с использованием микротвердомера ПМТ-3 при комнатной температуре. Электросопротивление измеряли 4-х точечным методом, для построения ВАХ использовался источник напряжений Ortec. Для измерений спектров пропускания в ИК диапазоне использовали спектрофотометр Specord 75 IR [140].

Микротвердость керамики увеличивается с увеличением времени выдержки под нагрузкой (Рис. 36). Для сравнения, следует отметить, что микротвердость монокристалла CdTe составляет HV=435 МПа на плоскости {001}. Измеренная микротвердость монокристаллов практически изотропная, ее значение на плоскости {110} составляет 429 МПа, что находится в пределах ошибки измерений 2%. Микротвердость керамики ИЗ микропорошка прессованного при комнатной температуре и давлении 650 МПа в течение 30 мин, составляет 630 МПа, с увеличением температуры прессования до T_d=200°C микротвердость увеличивается до 930 МПа. Это связано, вероятно, с уменьшением пористости керамики из микропорошка, которая при комнатной 15-20%. В температуре прессования составляет случае керамики ИЗ нанопорошка, микротвердость с повышением температуры прессования до 200°С остается прежней, например, при выдержке под нагрузкой в течение 30 мин она составляет 1460 МПа, т.е. имеет то же значение, что и при 20°С.



Рис. 36. Зависимость микротвердости по Виккерсу HV, МПа от времени прессования t, мин при давлении P=650 МПа и T_d=20°C для керамики из нанопорошка CdTe.



Рис. 37. ВАХ керамического материала из нанопорошка CdTe полученного при условиях прессования Р=650 МПа, T_d=20°C: образец №2 под нагрузкой в течение t= 10 мин, образец №4 в течение t=60 мин.

Удельное элекросопротивление керамики из нанопорошков CdTe, $5 \cdot 10^9 - 5 \cdot 10^{10}$ составило Ом.см. в измеренное 4-х точечным методом, зависимости от условий приготовления керамики. Эти значения находятся в хорошем соответствии со значениями электросопротивления, полученными из $(10^{10} \text{Om} \cdot \text{cm}),$ BAX компактированных материалов характеристик Рис. 37. Измеренное электросопротивление представленных на монокристаллов CdTe составляет $2 \cdot 10^8$ Ом см. Электросопротивление керамики CdTe нанопорошка находится ИЗ на уровне самых высокоомных CZT монокристаллов выращенных расплава, ИЗ имеющих электросопротивление $\approx 10^{10}$ Ом·см [42, 219].

Эти керамические материалы, показанные, например, на Рис. 38, практически не пропускали свет в видимом диапазоне и существенно рассеивали излучение ближнего ИК диапазона, что можно заметить по спектру пропускания керамики CdTe, показанному на Рис. 39. Видно снижение пропускания примерно на 10% в области 6-25 мкм в сравнении со светопропусканием кристаллов, выращенных из расплава [220]. Наиболее вероятной причиной оптических потерь является рассеяние за счет зеренной структуры керамик, наличия границ зерен и некоторого количества пор. Поскольку размеры зерна в прессованной керамике не превышают значений длин волн в исследуемом диапазоне, рассеяние довольно равномерно и не зависит от длины волны.



Рис. 38. Керамика из нанопорошка CdTe.



Рис. 39. ИК спектр пластинки монокристалла толщиной 2 мм (1) и керамической таблетки толщиной 2 мм (2).

свойств Полученные результаты измерений показывают, что керамический материал CdTe полученный прессованием при температурах 20-200°С из нанопорошка превосходит по механической твердости монокристаллы в 3 раза, что делает его более износостойким. Он имеет как минимум, в 10 раз более высокое электросопротивление, монокристаллы, чем ЧТО дает перспективы для применений в области детекторов ионизирующих излучений. Этот материал имеет оптические характеристики, пригодные ДЛЯ использования в ИК лазерной оптике. При этом, по нашим оценкам, стоимость его получения в 8 раз ниже, чем для монокристаллов CdTe, выращенных из расплава.

2.3. Фазовые превращения и микроструктура при холодном прессовании и последеформационном отжиге керамического материала из нано- и микропорошка теллурида цинка-кадмия.

Разработанная методика получения нанопорошков бинарных соединений AIIBVI получила дальнейшее развитие в наших работах, что позволило получать нанопорошки тройных соединений с использованием той же установки для испарения кристаллической крошки и осаждения нанопорошков. Исследования показали, что размеры наночастиц и их геометрия не зависят от ориентации подложек, поэтому порошки осаждали непосредственно в кварцевом реакторе на стенках ампулы.

Наибольший интерес с практической точки зрения представляют нанопорошки $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и $ZnSe_{1-x}Te_x$, поскольку эти соединения в виде монокристаллов используются как материалы для детекторов ионизирующих излучений [12, 50, 51, 219]. Среди этих соединений были выбраны некоторые составы, характеристики которых являются наиболее востребованными, например, $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$, известный как материал для детекторов, работающих без охлаждения, при комнатной температуре. Автором с соавторами был разработан и запатентован способ получения нанопорошка теллурида цинка-кадмия с таким составом [163] и керамики из него [169].

Осаждение из газовой фазы проводится в потоке гелия в интервале 1000-1500 мл/мин. Температура в зоне источника испарения составляет 800-850°С, а в зоне осаждения 540-610°С. Температура источника испарения выбрана экспериментально. При температурах ниже 800°С источник диссоциирует, но ZnSe практически не испаряется, и в зону осаждения попадает только CdTe. При температурах выше 850°С размер кристаллитов зоне осаждения перестает быть нанометровым, вырастают частицы микронных размеров. Также экспериментально выбрана температура в зоне осаждения. При температурах выше 610°С пары практически не реагируют, и уносятся в коллектор потоком гелия, где они конденсируются раздельно как ZnSe и CdTe. При температурах в зоне осаждения ниже 540°C образуется микропорошок из кристаллов размерами до 10 мкм как показано на Рис. 40.

Выбор скорости потока гелия определялся тем, что при значениях меньше 1000 мл/мин, скорость переноса существенно замедляется, а при значениях больше 1500 мл/мин значительная часть паров не успевает прореагировать в зоне осаждения и уносится потоком в коллектор за зоной осаждения.

Самой сложной задачей при выборе параметров для получения нанопорошков тройных соединений теллурида цинка-кадмия из паровой фазы является выбор состава источника, поскольку состав порошка никогда не соответствует составу испаряемого материала. Заданный состав порошка $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ получен при составе источника испарения $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Te$. При этом, избыточный ZnTe осаждается в коллекторе перед зоной осаждения. При увеличении содержания цинка в составе источника в зоне осаждения образуется смесь соединений $Cd_{1-x}Zn_xTe$ различного состава и CdTe. Зависимость состава нанопорошка от состава источника показана в Табл. 5. Микрофотография нанопорошка в просвечивающем электронном микроскопе показана на Рис. 41. Дифрактограммы нанопорошков в зоне осаждения, полученных для составов источников испарения 2 и 3, показаны на Рис. 42a, б.



Рис. 40. Микропорошок $Cd_{1-x}Zn_x$ Те в зоне осаждения при T \approx 250°C.

T (_	C						
Гаолина	ר	Соотношение	COCTABOR	источника	испа	рения і	и нанопо	nomka
таолица	\mathcal{I}	Coomonio	COCTUDOD	noro minicu	nonu		1 manono	рошки

N⁰	Состав источника	Состав	Другие фазы вне зоны
	испарения	нанопорошка в	осаждения
		зоне осаждения	
1	Cd _{0.55} Zn _{0.45} Te	Cd _{0.98} Zn _{0.02} Te,	ZnTe перед зоной осаждения
		бывают следы Те	
2	Cd _{0.5} Zn _{0.5} Te	Cd _{0.9} Zn _{0.1} Te	ZnTe перед зоной осаждения
3	Cd _{0.4} Zn _{0.6} Te	Cd _{1-x} Zn _x Te	ZnTe перед зоной осаждения
		переменного	
		состава и CdTe	
4	Cd _{0.45} Zn _{0.55} Te	Сd _{0.85} Zn _{0.15} Te и	ZnTe перед зоной осаждения
		свободный Те	



Рис. 41. Нанопорошок СZТ в зоне осаждения при T < 540°С. Изображение в ПЭМ получено в ЛСА ИФТТ РАН.



Рис. 42а. Дифрактограмма нанопорошка в зоне осаждения при составе источника испарения Cd_{0.5}Zn_{0.5}Te. Излучение FeKα₁.



Рис. 42 б. Дифрактограмма нанопорошка в зоне осаждения при составе источника испарения Cd_{0.4}Zn_{0.6}Te. Излучение FeKα₁.

В полученных порошках содержится смесь стабильной кубической и метастабильной гексагональной фаз Cd_{1-x}Zn_xTe и избыточный теллур. Соотношение этих фаз зависит от состава источника испарения и условий испарения и осаждения. Так, в случае показанном на Рис. 42а в нанопорошке CZT содержится 82.2% кубической и 17.8% гексагональной фазы твердого раствора Zn в CdTe, практически отсутствует Te, а в нанопорошке CZT, дифрактограмма которого показана на Рис. 426, обнаружено 73% кубической фазы, 13% гексагональной фазы и 13% гексагонального теллура. Фазовый анализ проведен с использованием программного обеспечения EVA и Match, количественный состав определяли с использованием программы PowderCell. Соответствующие параметры решеток испаряемых кристаллов двойных соединений: для решетки сфалерита a = 6.481Å (15-0770 JCPDS), для решетки вюрцита a = 4.534Å, c = 7.533Å (19-0193 JCPDS), для решетки теллура a =4.531Å, *c* = 5.827Å (36-1452 JCPDS). Угловой сдвиг дифракционных пиков кубической фазы на Рис. 42а соответствует параметру решетки твердого

раствора состава Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te, рассчитанному по закону Вегарда [215] для твердых растворов:

$$a_{CZT} = xa_{CdTe} + (1 - x)a_{ZnTe}$$
(2.2),

где *a*_{CZT}, *a*_{CdTe}, *a*_{ZnTe} и соответствует содержанию 5 ат%Zn, что также подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа (MPCA). Такой расчет вполне правомочен, поскольку псевдобинарный разрез тройной диаграммы состояний Cd-Zn-Te представляет собой непрерывный ряд твердых растворов CdTe-ZnTe [220].

Для получения объемных материалов из нанопорошка Cd_{0.9}Zn_{0.1}Se использовали метод холодного прессования [168], аналогичный разработанному для прессования нанопорошка CdTe [169]. Прессованию подвергались порошки, состоящие из частиц таких же размеров, как и в случае CdTe, а именно, 10-15 нм, но температура, время прессования и нагрузка несколько отличались. Порошки прессовали при комнатной температуре, чтобы получить керамический материал плотностью 95-97%. Время прессования было ограничено интервалом 3-30 мин. При превышении времени выдержки 30 мин под нагрузкой материал начинал расслаиваться. При ударной нагрузке или очень коротком времени нагружения не удавалось получить плотный однородный материал.

При прессовании керамики CZT при комнатной температуре и нагрузках P = 600 МПа в материале частично остается гексагональная фаза, как показано на Рис. 43. Отжиг при $T_{an} = 300^{\circ}$ C постепенно приводит к исчезновению гексагональной фазы как видно из Рис. 44. После двухчасового отжига при этой температуре происходит полный переход всего объема керамического материала в стабильную кубическую фазу.



Рис. 43. Дифрактограмма керамики $Cd_{0.9}Zn_{0.1}$ Те после прессования нанопорошка при T_d =20°С, Р=600 МПа. Излучение FeK α_1 .



Рис. 44. Дифрактограмма керамики Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te после прессования нанопорошка при T_d=20°C, P=600 MПa, отжиг T_{an}=300°C, t=30мин. Излучение МоКα₁.

Было обнаружено, что присутствие цинка сдерживает переход решетки Cd_{1-x}Zn_xTe в стабильную кубическую фазу по сравнению с чистым CdTe.

В процессе отжига керамики СZT полученной в результате прессования происходит рекристаллизация, как видно из сравнения микроструктуры прессованной и отожженной керамики (Рис. 45 а, б). На Рис. 45б видны сдвойникованные пластинки, характерные для материала AIIBVI, в котором произошел переход из вюрцита в сфалерит [218].

Следует отметить, что, в отличие от керамики из нанопорошка CdTe, в которой после прессования преобладает один размер зерна 8 мкм [147], в керамике из нанопорошка CZT наблюдается бимодальное распределение зерен по размерам, при этом такой характер распределения зерен даже усиливается после отжига, как видно из Рис. 46 а, б.



Рис. 45а. Микроструктура керамики $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ полученной прессованием при $T_d=20^{\circ}C$, P=400 МПа.



Рис. 456. Микроструктура керамики Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te полученной прессованием при T_d=20°C, P=400 МПа. Отжиг T_{an}=300°C, t_{an}=10 мин. Стрелкой указана одна из сдвойникованных пластинок.



Рис. 46. Распределение зерен по размерам в керамике CZT полученной прессованием при $T_d=20^{\circ}$ C, P=400 МПа: а- после прессования, б- после прессования и отжига при $T_{an}=300^{\circ}$ C, $t_{an}=10$ мин.

С увеличением времени отжига при температуре 300°С до 40 мин распределение зерен по размерам становится более однородным. При дальнейшем отжиге исчезают двойниковые пластины, и зерна с преобладающим размером 40 мкм занимают около 50% объема. Как и в случае керамики из нанопорошка CdTe, образцы керамики из нанопорошка Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te после прессования имеют двухкомпонентную текстуру: аксиальную <100> и кубическую {001}<100>. Однако, текстура керамики CZT выражена слабее, ее рассеяние увеличивается в процессе отжига, и затем она исчезает (Рис. 47, Рис. 48).



Рис. 47. Полюсная фигура {220} керамики СZT после прессования при T_d=25°C, Р =400 МПа. Цифрами указаны уровни относительной интенсивности.



Рис. 48. Полюсная фигура {220} керамики CZT после прессования при $T_d=25^{\circ}$ C, P =400 МПа и последующего отжига при $T_{an} = 300^{\circ}$ C, $t_{an} = 120$ мин. Цифрами указаны уровни относительной интенсивности.

Таблица 6. Микротвердость керамики и монокристаллов CdTe и Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te

Материал	Получение	HV,
		МПа
CdTe монокристалл	Выращен из расплава	450
CdTe керамика из	T=25°C, t=10 мин, P = 600 МПа	1400
нанопорошка		
CdTe керамика из	Т=200°С, t=30 мин, P = 600 МПа	1460
нанопорошка		
CdTe керамика из	Т=25°С, t=10 мин, P = 600 МПа	740
микропорошка		
Cd _{0.9} Zn _{0.1} Te керамика из	Т=25°С, t=10 мин, P = 600 МПа	850
микропорошка		
Cd _{0.9} Zn _{0.1} Te	Выращен из расплава	830
монокристалл		
Сd _{0.9} Zn _{0.1} Те керамика из	Т=25°С, t=5 мин, P = 400 МПа	1550
нанопорошка		
Cd _{0.9} Zn _{0.1} Te керамика из	Т=25°С, t=5 мин, P = 400 МПа,	1160
нанопорошка	T _{an} =300°С, t _{an} =30 мин	
Сd _{0.9} Zn _{0.1} Te керамика из	T=25°C, t=5 мин, P = 400 МПа, хранение	717
нанопорошка	1.5 года при Т=25°С	
ZnSe монокристалл	Выращен из расплава	788
Cd _{0.96} Zn _{0.04} Te	Выращен из расплава	640
монокристалл		
Cd _{0.9} Zn _{0.1} Te	Выращен из расплава	710
монокристалл		

Измерения показали, что микротвердость керамики из нанопорошка CZT превосходит значения микротвердости по Виккерсу монокристаллов того же состава и керамики из микропорошка, показанного на Рис. 40, почти в 2 раза

(Табл. 6). Легирование цинком существеннее влияет на микротвердость монокристаллов CdTe, чем на микротвердость керамики из нанопорошка.

Уменьшение твердости после длительной выдержки связано с процессами возврата и рекристаллизации. На Рис. 49 показана таблетка Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te из нанопорошка после 7 лет хранения.



Рис. 49. Прессованная керамика Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te после 7 лет хранения при комнатной температуре.

2.4. Фазовые превращения и микроструктура при холодном прессовании и последеформационном отжиге керамического материала из нанопорошка селено-теллурида цинка.

Еще одним востребованным материалом среди AIIBVI является селенид цинка, который используется в ИК-оптике благодаря низкому коэффициенту поглощения в широком диапазоне пропускания и высоким механическим свойствам [222], а также имеет высокий потенциал для использования в собственной фотолюминесценции светодиодах, благодаря высокой И сравнительно низкой цене [223], он также хорошо известен как материал используемый детекторах рентгеновского В дозиметрах И излучения, эффективность светоизлучения которого увеличивается за счет легирования некоторыми добавками, в особенности, Те [224]. Наиболее распространенный метод получения этих материалов – выращивание кристаллов из расплава [224,

225]. В результате кристаллизации при высокой температуре и последующего охлаждения возникают полисинтетические двойники, связанные с термонапряжениями, из которых затем формируются крупные зерна, кроме того, из-за различия давления паров компонентов над расплавом, возникает химическая неоднородность состава по длине слитка, дефекты в виде пузырей и частиц теллура. Другой способ получения селенида цинка- горячее прессование [222, 223]. Однако, оно требует высоких температур и давлений, при этом, материал из микропорошка получается грубозернистым и пористым. Современные методы одноосного прессования, комбинирующие горячее и холодное прессование, позволяют уменьшить пористость за счет горячего прессования и повысить плотность материала от 60% до 99% расчетной плотности [226]. Но, несмотря на то, что материал прессуют в капсуле, велики массовые потери, также для начального этапа прессования требуются связующие вещества, что ухудшает качества материала. Изостатическое горячее прессование является более эффективным, позволяя избежать потерь за счет воздействия давлений на запаянную ампулу с ZnSe, заполненную аргоном, но это сильно удорожает и усложняет процесс изготовления керамики.

В связи с практической значимостью материалов ZnSe(Te) была разработана технология получения нанопорошков ZnSe_{1-x}Te_x (x=0.08-0.12) из пара и керамики из этих нанопорошков. Параметры получения нанопорошка и керамики из него были выбраны экспериментально и отличались от соответствующих режимов для теллурида кадмия и теллурида цинка-кадмия [163, 164]. Для получения керамических материалов из нанопорошка ZnSe(Te) использовали способы, разработанные в нашей лаборатории для холодного прессования теллурида кадмия и теллурида цинка-кадмия [168, 169]. Фактические параметры прессования нанопорошка ZnSe_{1-x}Te_x были выбраны экспериментально и отличались от соответствующих режимов для теллурида кадмия и теллурида цинка-кадмия [168, 169]. Фактические параметры прессования нанопорошка ZnSe_{1-x}Te_x были выбраны экспериментально и отличались от соответствующих режимов для теллурида кадмия и теллурида цинка-кадмия [168, 169]. Фактические параметры прессования нанопорошка ZnSe_{1-x}Te_x были выбраны экспериментально и отличались от соответствующих режимов для теллурида кадмия и теллурида цинка-кадмия [168, 169]. Фактические параметры прессования нанопорошка ZnSe_{1-x}Te_x были выбраны экспериментально и отличались от соответствующих режимов для теллурида кадмия и теллурида цинка-кадмия. Испарение проводилось при температуре источника 1130-1190°C и температурах зоны осаждения в диапазоне 20-200°C, в потоке гелия имеющем скорость 4000-5000 мл/мин. Получение нанопорошка

тройного процессе диссоциации соединения происходит В материала источника, представляющего собой тройной сплав. Пары, переносимые в зону осаждения потоком гелия, вновь реагируют с образованием нанопорошка Содержание селенотеллурида цинка. осажденного нанопорошка не соответствует содержанию источника, поскольку испарившиеся компоненты не полностью реагируют между собой, часть теллурида цинка осаждается перед коллектором в зоне осаждения. Это связано с различными скоростями переноса паров потоком гелия и различными температурами ИХ конденсации. Содержание Те в нанопорошке $ZnSe_{1-x}Te_x$ растет пропорционально увеличению его концентрации в составе исходной шихты.

Было установлено, что зону осаждения можно разделить условно на три температурные зоны, в которых образуется три типа частиц нанопорошка различающихся по размеру и составу: горячая зона III (T=200°C), средняя зона II (100°C<T<200°C), холодная зона I (20°C<T<100°C). В соответствии с данными микрорентгеноспектрального анализа, в зонах I, II, III присутствует, соответственно, 0.5 ат%, 1.45 ат% и 2.15 ат% Те.

Керамический материал получали компактированием на машинах Instron при давлениях Р=600-650 МПа, при комнатной температуре без смазок и связующих веществ. Отжиг керамики проводили в печи в запаянных кварцевых ампулах. Температуру в печи задавали с помощью контроллера РИФ-101 и измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары. Охлаждение с печью проводили со скоростью 10⁻² град/с. Процедура двойного отжига заключалась в нагреве до 700°С, выдержке при данной температуре в течение получаса, охлаждении, и повторном отжиге в этом режиме. Распределение элементов в керамике, изготовленной из разных порошков сразу после компактирования и после дополнительной термообработки приведено в Табл. 7.

Элемент	Macc %	ат 0/	материал
JICMEHI	Mace. 70	a1. 70	Marephan
Zn L	50.02	54.58	Керамика после
Se L	48.56	49.23	компактирования;
Te L	2.79	1.57	использован
			нанопорошок
			из зоны II
Zn L	47.65	52.27	Керамика после
Se L	50.28	45.66	компактирования;
Te L	3.68	2.07	использован
			нанопорошок
			из зоны III
Zn L	50.42	54.02	Керамика из
Se L	46.04	40.83	нанопорошка зоны II
Te L	2.69	1.48	после двойного отжига
			при 700°С керамики
Zn L	47.97	52.75	Керамика из
Se L	47.96	43.55	нанопорошка зоны Ш
Te L	3.83	2.15	после двойного отжига
			при 700°С керамики

Таблица 7. Распределение элементов в керамике приготовленной из нанопорошков ZnSe(Te)*.

*Ошибка измерений составляет 5% относительно количества детектируемого элемента.

Рентгенофазовый анализ порошков и керамики проводили, используя дифрактометр Siemens D-500 с источниками излучения $CuK\alpha$ или $CoK\alpha$. Было установлено, что нанопорошки из разных зон отличаются не только по содержанию Те, но также по соотношению фаз вюрцита и сфалерита и по размеру зерна каждой из фаз. Дифрактограммы нанопорошков из различных зон приведены на Рис. 50 а, б, в.



Рис. 50а- дифрактограмма нанопорошка ZnSe(Te) из холодной зоны I. Излучение Со*Кα*. Здесь и далее индексы относятся к кубической (cub) и гексагональной (hex) фазам ZnSe.



Рис. 50б- дифрактограмма нанопорошка ZnSe(Te) из промежуточной зоны II. Излучение Со*Ка*.



Рис. 50в- дифрактограмма нанопорошка ZnSe(Te) из горячей зоны III. Излучение Со*Ка*.

В соответствии с данными рентгенофазового анализа, полученными с помощью программ PowderCell, Match, и баз данных PDF-2, COD, JCPDS, в нанопорошке из холодной зоны I содержится смесь стабильной кубической и метастабильной гексагональной фаз в соотношении 35:65 об%. В нанопорошке из промежуточной зоны II это соотношение приблизительно 1:1 сфалерита и вюрцита. В нанопорошке из горячей зоны III преобладает стабильная кубическая фаза в соотношении к гексагональной 77:23 об%. Используя табличные значения параметров решеток кубической фазы $a_{cub} = 5.669$ Å (216) (37-1463 JCPDS) и гексагональной фазы а_{hex} =3.996 Å, c_{hex} = 6.55 Å *P63mc* (186) (15-0105 JCPDS), с учетом экспериментальной точности определения параметра решетки 0.002 Å, по правилу Вегарда, было определено, что в зоне I нанопорошок состоит из чистого ZnSe, а в зонах II и III образуется твердый раствор, содержащий 0.5 ат.% Те, который входит только в кубическую решетку. На дифрактограммах нанопорошков из зон II, III отмечались следы свободного Те (36-1452 JCPDS). Оценка размера кристаллитов, которая дифрактограммах проводилась ПО ширине пиков на порошков с использованием формулы Селякова-Шеррера [268], показала, что во-первых,

кристаллиты из разных зон осаждения отличаются по размерам, во-вторых, размеры частиц гексагональной и кубической фаз неодинаковы. Так, кристаллы порошка в зоне I имели диаметр 11 нм и 16 нм для гексагональной и кубической фаз, соответственно. В зоне II эти размеры составляли 13 нм для гексагональной и 26 нм для кубической фаз, в зоне III, где преобладает кубическая фаза, размеры ее частиц, по такой же оценке, составляли 35-40 нм. Как видно из Рис. 51а, б, компактирование нанопорошка приводит к уменьшению доли гексагональной фазы, однако, значительная ее часть ее остается в образцах после прессования.



Рис. 51а. Дифрактограмма керамики ZnSe(Te) компактированной при P=650 MПa, T_d=25°C, t=10 мин из нанопорошка зоны II. Излучение Co*Kα*.



Рис. 516. Дифрактограмма керамики ZnSe(Te) из нанопорошка зоны III компактированной при P=650 МПа, T_d=25°C, t=10 мин. Излучение Со*Ка*.

Наши исследования показали, что в результате высокотемпературного отжига прессованной керамики $ZnSe_{1-x}Te_x$ происходит переход в кубическую стабильную фазу. Так, на Рис. 52а показана дифрактограмма керамики из нанопорошка из зоны II после отжига $T_{an} = 700^{\circ}$ С, $t_{an} = 30$ мин. Видно, что доля гексагональной фазы существенно уменьшается по сравнению с прессованной керамикой, и увеличивается размер зерна. Керамика из нанопорошка зоны III после отжига в тех же условиях полностью происходит переход в кристаллическую решетку сфалерита (Рис. 526).



Рис. 52а. Дифрактограмма керамики ZnSe(Te) из нанопорошка зоны II после прессования и последующего отжига при $T_{an} = 700^{\circ}$ C, $t_{an} = 30$ мин. Излучение Cu*K* α .



Рис. 526. Дифрактограмма керамики ZnSe(Te) из нанопорошка зоны III после прессования, последующего отжига при $T_{an} = 700^{\circ}$ C, $t_{an}=30$ мин, и повторного отжига в тех же условиях. Излучение Cu*Ka*.

В результате первого цикла отжига количество гексагональной фазы уменьшилось. После повторного отжига в керамике II осталось около 3-5 об% вюрцита, а в керамике III произошел полный переход в кубическую фазу с решеткой сфалерита. Периоды решеток кубических фаз полученные из эксперимента составляют, соответственно, $a_{cub} = 5.676$ Å для керамики II и $a_{cub} = 5.680$ Å для керамики III. Эти значения указывают на то, что весь Те после термообработки входит в твердый раствор основной кубической фазы, в соответствии с его количеством обнаруженным микрорентгеноспектральным анализом в нанопорошке из соответствующих зон осаждения (Табл. 7). Этот результат также показывает, что отжиг при 700°С не приводит к потерям вещества при испарении (см. Табл. 7).

В процессе отжига происходит рекристаллизация, средний размер зерна в керамике увеличивается (Рис. 53). Средний размер зерна после отжига составил d=320 нм. В керамике изготовленной из нанопорошка зоны III распределение зерен по размерам более однородно, чем в керамике из нанопорошка зоны II.



Рис. 53. Микроструктура керамики ZnSe(Te) из нанопорошка зоны II после повторного отжига при T_{an}=700°C, t_{an}=30 мин.

Более длительный отжиг при T_{an}= 700°С нецелесообразен, т.к. движущая сила перехода, определяемая разностью объемных свободных энергий фаз, уменьшается, как, соответственно, и скорость диффузии при постоянной температуре, и процесс фазового превращения замедляется [148].

Автором в соавторстве с И.И. Зверьковой было показано, что отжиг керамики из нанопорошка ZnSe(Te) при температуре выше 700°С может приводить к переходу в две кубические модификации, которые со временем превращаются в одну устойчивую фазу при комнатной температуре. Этот результат был получен из данных рентгенофазового анализа, как показано на Рис. 54a, б. При отжиге образцов ZnSe(Te) при температуре T_{an} = 800°С в течение t_{an} =120 мин образуются 2 кубические фазы с параметрами решеток a_1 =5.660 Å и a_2 =5.686 Å, одна из которых соответствует чистому ZnSe, а вторая твердому раствору, содержащему 2.5 ат%Te, отмечаются также следы свободного теллура, как видно из анализа дифрактограммы (Табл. 8). Затем, после выдержки охлажденного до комнатной температуры кристалла весь теллур растворяется в ZnSe в течение 45 дней и происходит полный переход в кубическую решетку с параметром элементарной ячейки a = 5.681 Å, (Рис. 54в).

Таблица 8. Фазовый анализ керамики ZnSe+2.5 ат%Те после отжига при 800°C в течение 2 ч.

Файл	В-Б угол	d _{HKL} расчет	ZnSe куб 37-1463			Те гекс 36-1452		
			d _{HKL}	hkl	Ітабл	dHKL	hki	Ітабл
GAR132	28,774	3.600	7			3.856	(100)	16
	32.124	3.233	3.27	(111)	100	3.233	(101)	100
11	53.374	1.992	2.004	(220)	65	1.975	(003)	9
	63.424	1.702	1.709	(311)	37			
i i	78.124	1.419	1.417	(400)	8	1.417	(211)	4
	87.124	1.298	1.301	(331)	12	1.309	(212)	3
	87.174	1.297				1.287	(300)	1





Рис. 54. Фрагмент дифрактограммы керамики ZnSe+2.5 ат%Te: (а) после отжига при T_{an}=800°C, t_{an}=120 мин и после последующей выдержки при T=25°C: (б) в течение 10 дней, (в) в течение 45 дней. Излучение Со*К*α.

Для керамики из нанопорошка промежуточной зоны II оптимальным является режим двухступенчатого отжига, описанный в подписи к Рисунку 55, приводящий к полному переходу в кубическую фазу, релаксации напряжений решетки, полному растворению теллура в решетке твердого раствора, параметр ячейки которого a =5.672Å, соответствует содержанию Те в нанопорошке из этой зоны 1.5 ат%.



Рис. 55. Дифрактограмма керамики ZnSe(Te) из нанопорошка зоны II после прессования и последующего отжига при T_{an}=700°C, t_{an}=120 мин + T_{an}=800°C, t_{an}=120 мин в откачанной ампуле при p=1.18 Па. Индицирована по 37-1463 JCPDS для ZnSe. Излучение Co*K*α.

Исследования фотолюминесценции проводили при комнатной температуре. Для возбуждения ФЛ использовали Не-Сd лазер на длине волны 325 нм и мощностью накачки 5 мВт/мм². В качестве детектора фотонов применяли ФЭУ-79. Измерения проведены Терещенко А.Н., ИФТТ РАН. Из спектров ФЛ показанных на Рис. 56, видно, что интенсивность свечения возрастает с увеличением концентрации Те в керамическом материале изготовленном из нанопорошка. Интенсивность ФЛ увеличивается в результате отжига. Основной пик наблюдается на длине волны около 625 нм

(2.06 эВ в легированных Те образцах), что является типичным для самовозбуждаемой ФЛ [226].

Дополнительные пики на длине волны около 708 нм (1.93 эВ) появляются в спектрах керамики из порошков зон II и III. Рост интенсивности этой полосы может быть связан с распадам центров самовозбуждения в присутствии Те и образованием комплексов. Линии, соответствующие 728 нм (1.75-1.76 эВ) связаны с вакансиями селена $\{V_{Se}^+\}$, которые исчезают после повторного отжига. Интенсивность самовозбуждаемой ФЛ увеличивается в результате отжига, вероятно, благодаря увеличению концентрации центров рекомбинации $\{V_{Zn}^-+Te_{Se}^0\}$ [226]. Из сказанного следует, что центры рекомбинации одних и тех же типов присутствуют в кристаллах, порошках и керамике ZnSe(Te). Под влиянием температуры происходят изменения в спектрах ФЛ керамики, которые определяются воздействием отжига на центры рекомбинации. В ряде образцов интенсивность фотолюминесценции керамики была выше, чем в монокристаллах (Рис. 57).



Рис. 56. Спектры ФЛ при T=20°С керамики из нанопорошков ZnSe(Te): 1- нанопорошок зоны II, 2- нанопорошок зоны III, 3- нанопорошок зоны II, отжиг керамики T_{an}=700°С, t_{an}=30 мин, 4- нанопорошок зоны III, отжиг керамики T_{an}=700°С, t_{an}=30 мин.



Рис. 57. Спектры ФЛ при T=20°C: 1-монокристалл ZnSe, 2- керамика, нанопорошок взят из зоны III

Плотность полученной керамики ZnSe(Te) из нанопорошков зон II и III составляла 95% расчетной плотности монокристалла. Образцы тонких пластинок толщиной 3 мм (Рис. 58) были прозрачны в видимом диапазоне 0.5-0.9 мкм, пропускание примерно на 5% ниже, чем у хороших монокристаллов. Измерения проведены Колесниковым Н.Н. в ИФТТ РАН. Этот результат подтверждает важность получения однофазной керамики AIIBVI с оптически изотропной кубической структурой.



Рис. 58. Пластинка ZnSe(Te) полированная толщиной 0.16 мм изготовлена из однофазной керамики прессованной из нанопорошка.

2.5. Фазовый состав, микроструктура и некоторые свойства керамики прессованной из микропорошка теллурида свинца.

Узкозонные кристаллы теллурида свинца РbTe, имеющие кубическую кристаллическую решетку типа NaCl обладают высокой подвижностью носителей, высоким коэффициентом термоэлектрической добротности, широко используются в термоэлектрических приборах, оптоэлектронике (ИК области) и в других областях техники [227-229]. Для практических приложений важными являются электрические свойства: концентрация и подвижность свободных носителей заряда, электросопротивление, от которых зависит эффективность многих приборов, например, термогенераторов [228], для механической обработки материала также важны его механические свойства. Традиционно монокристаллы PbTe выращиваются из расплава. Эта методика достаточно сложна и требует поддержания высоких давлений и температур в зоне роста. Кроме того, известно [230], что при выращивании монокристаллов РbTe из расплава в процессе затвердевания выпадает твердая фаза с избытком теллура. Это приводит к существенному изменению электрических параметров по длине слитков. Поэтому, несмотря на то, что в нашей лаборатории разработан и освоен метод вертикальной зонной плавки выращивания кристаллов PbTe из расплава, представляет интерес развитие других методов получения этого материала, обеспечивающих стехиометрию состава и физических свойств. Целью настоящей работы являлось стабильность получение керамики нелегированного теллурида свинца и исследование влияния условий термообработки на микротвердость, электросопротивление, концентрацию, подвижность свободных носителей заряда, a также исследование связи этих свойств с микроструктурой и фазовым составом полученных образцов керамики.

Для изготовления керамики из предварительно синтезированного материала получали порошок. Исходные компоненты: свинец марки С0000 (ГОСТ 22861–77) и теллур марки «экстра» (ТУ 48-0515-028–89) загружали в

кварцевую ампулу, которую откачивали до давления 1.3 Па, помещали в печь, доводили до температуры плавления 924°С со скоростью 25 град/ч и проводили синтез в течение 2 ч. Приготовленный материал растирали в агатовой ступке и полученный порошок просеивали через сито с ячейкой 40 мкм. Готовый порошок компактировали на машине Instron TT-CM-L при температуре T = 300 °C в потоке аргона при нагрузках P = 200-450 МПа. Плотность полученных заготовок увеличивалась с увеличением нагрузки при прессовании, изменяясь в диапазоне 80-95% расчетной плотности. Отжиг спрессованных керамических заготовок проводили в печи в потоке технического гелия, в вакууме p = 1.3 Па или в атмосфере Ar под давлением p = 1.18 МПа. Заготовки имели диаметр 10-20 мм (Рис. 59).



Рис. 59. Керамическая заготовка РbTe.

Монокристаллы теллурида свинца выращивали из расплава методом вертикальной зонной плавки. В печь загружали исходную смесь компонентов: свинец С0000 и теллур марки «экстра». Вытягивание кристалла проводили со скоростью 4.5 мм/ч в атмосфере аргона под давлением p = 5.5 МПа при температуре в зоне плавления $T_m = 970$ °C.
Из керамических заготовок и монокристаллов вырезали образцы размером 5×3×5 мм для измерений микротвердости, размерами 3х3х8 для механических испытаний, и размером 1,5×3×10 мм для измерений эдс Холла и образцы электропроводности. Вырезанные механически полировали. Микротвердость по Виккерсу измеряли с помощью прибора ПМТ-3 при комнатной температуре и нагрузке P = 0.5 H. Точность измерений составляла 5%. Механические испытания на сжатие проводили на машине Instron на воздухе при температуре $T_d=25^{\circ}C$ и скорости деформации $\epsilon=10^{-4}$ с⁻¹. Точность измерений предела текучести и предела прочности составляла 15%, предельной деформации 10%. Для исследования микроструктуры использовали оптический микроскоп Neophot-2. Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометров Siemens D500, излучение Со $K\alpha$, и ДРОН-3, излучение Мо $K\alpha$. Дифрактометр ДРОН-3 также использовали для текстурной съемки. Прямые полюсные фигуры получали методом наклона Шульца, угол наклона не превышал 60°.

Для определения электрических параметров на образцы наносили шесть индиевых контактов, измерения электропроводности и эдс Холла проводили на установке Холла при пропускании постоянного электрического тока (2–5)·10⁻²A, изменяя индукцию постоянного магнитного поля в интервале 0.25–1.35 Тл. Точность определения концентрации и подвижности свободных носителей тока составляла 5 % и 15 %, соответственно. Эти измерения проведены Шевченко С.А. в ИФТТ РАН.

Полученная поликристаллическая керамика имеет довольно высокую плотность р, равную 95 % рентгеновской плотности. В полученной керамике распределение зерен по размерам неоднородно, преобладают два размера 6 мкм и 30 мкм. Микроструктура после прессования показана на Рис. 60.



Рис. 60. Микроструктура керамического материала РbTe после прессования в потоке Ar под нагрузкой P=450 MПa, T=300°C.

Рентгенофазовый анализ показал, что керамический материал состоит из одной кубической фазы PbTe, а = 6.459Å $Fm\overline{3}m$ (225) (00-038-1435 PDF-2) (Puc. 61). Полученная керамика имеет острую аксиальную текстуру <110>, как это видно из полюсной фигуры {220}, показанной на Рис. 62.



Рис. 61. Дифрактограмма керамического материала РbTe полученного прессованием. Излучение Со*Ка*.



Рис. 62. Полюсная фигура {220} прессованной керамики PbTe.

Отжиг в вакууме при T_{an}=500°С после прессования приводит к росту зерен и их более однородному распределению по размерам (Рис. 63). Фазовый состав остается неизменным (Рис. 64), а кристаллографическая текстура рассеивается (Рис. 65).



Рис. 63. Микроструктура керамики РbTe после отжига в вакууме P= 1.13 Па, T_{an} =500°C, t_{an} =3 ч.



Рис. 64. Дифрактограмма керамики РbTе после отжига в вакууме. Р= 1.13 Па, T_{an}=500°C, t_{an}=3 ч.



Рис. 65. ПФ {220} керамики РbTе после отжига в вакууме. Р= 1.13 Па, Т_{ап}=500°С, t_{ап}=3 ч. Цифрами указаны уровни относительной интенсивности.

При отжиге в потоке гелия, кроме укрупнения зерна, наблюдается также рост пластинчатых выделений размерами несколько микрон в поперечнике и в среднем 30 мкм в длину (Рис. 66). По данным рентгенофазового анализа, помимо основной кубической фазы, появляется фаза оксида PbTeO₃ (00-35-0644 PDF-2) с орторомбической решеткой, a = 8.41Å, b = 13.729Å, c = 9.189Å (Рис. 67). Ее игольчатые выделения видны на шлифе на Рис. 66.



Рис. 66. Микроструктура керамики РbTе после отжига в потоке технического He, T_{an}=500°C, t_{an}=3 ч.



Рис. 67. Дифрактограмма прессованной керамики PbTe после отжига в потоке технического He, T_{an}=500°C, t_{an}=3 ч. Стрелками отмечены линии фазы PbTeO₃.

Измерения механических свойств показали, что предел текучести $\sigma_{0.2}$ керамики PbTe в 4 раза выше, чем соответствующее значение в монокристалле. Но он снижается после отжига, очевидно, благодаря процессам возврата и рекристаллизации, поскольку, в то же время, пластичность керамики, которая изначально была выше, чем у монокристалла в 3 раза, еще больше возрастает после отжига, достигая около 20% при комнатной температуре (Табл. 9). Как видно из таблицы, характеристики твердости керамики: предел текучести и твердость по Виккерсу, заметно уменьшаются в результате отжига, их значения после длительного отжига становятся даже ниже, чем у монокристаллов PbTe. Это можно объяснить стоком вакансий и дислокаций в границы зерен в керамике при отжиге, что типично для процессов возврата и рекристаллизации в кристаллах [231].

Материал	Обработка	σ _{0.2} , ΜΠа	σ _B , МПа	ε,%	HV, МПа 720	
Керамика	исходныи	13	111	10	720	
	Отжиг в вакууме T _{an} =500°С					
	t _{an} =1.5 ч	39	110	19	615	
	t _{an} =3 ч	13	70	17	560	
Монокристалл	Исходный	19	143	3	698	

Таблица 9. Механические свойства керамики и монокристаллов PbTe

Согласно полученным данным (Таблица 10), подвижность свободных дырок в поликристаллической керамике $\mu \cong 20 \text{ см}^2/\text{B}\cdot\text{c}$, что значительно меньше подвижности носителей в монокристалле PbTe ($\mu = 820 \text{ см}^2/\text{B}\cdot\text{c}$). Близкие значения подвижности дырок ($\mu = 20-60 \text{ см}^2/\text{B}\cdot\text{c}$) приведены в работе [228] для поликристалла, полученного из расплава. Отжиг керамики способствует увеличению подвижности дырок в 15—20 раз, что может быть следствием уменьшения концентрации структурных дефектов и роста «бездефектных» зерен. Концентрации свободных дырок после отжига в

вакууме или в аргоне в несколько раз выше, чем после отжига в техническом гелии. В последнем случае подвижность дырок уменьшается приблизительно на 30%. Разные значения концентрации и подвижности дырок обусловлены, вероятно, тем, что в первом и втором случае керамика состоит из одной фазы РЬТе, тогда как в третьем случае происходит окисление и выделяется фаза PbTeO₃. Появление фаз PbTe, кислородсодержащих В керамике приготовленной из микро- [229] и нанопорошков [232], объясняется хемосорбцией кислорода на границах зерен, что, в свою очередь, может свободных приводить к уменьшению концентрации носителей И формированию энергетических барьеров на этих границах, создающих дополнительный механизм рассеяния. Это ведет К росту электросопротивления по сравнению с образцами, отожженными в вакууме и атмосфере аргона. Из Таблицы 10 также видно, электросопротивление пористого образца отожженного в Ar, микроструктура которого показана на Рис. 68, в 8 раз выше, а подвижность свободных носителей в нем в 7 раз ниже, чем в плотном образце после той же термообработки.



Рис. 68. Пористая керамика РbTе после отжига в Ar, T_{an} =500°C, t_{an} =3 ч.

116	
-----	--

Материал	Обработка	ρ,	р, см ⁻³	μ,
		Ом · см		см ² /В·с
	Исходное состояние	0.17	$2 \cdot 10^{18}$	20
Керамика	Отжиг в вакууме: 1.3 Па, 500 °C, 3 ч	0.004	$3.6 \cdot 10^{18}$	390
	Отжиг (He, 500°С)			
	t = 1.5 ч	0.007	$3.3 \cdot 10^{18}$	460
	t = 3 ч	0.019	10^{18}	330
	t = 3 ч, удален поверхностный	0.018	$1.2 \cdot 10^{18}$	300
	слой			
	Отжиг (Ar, 1.18 МПа, 500°С),			
	t = 3 ч плотный образец	0.004	$4.6 \cdot 10^{18}$	290
	t = 3 ч пористый образец	0.037	$4.2 \cdot 10^{18}$	40
Монокристалл	Исходное состояние	0.0015	$4.8 \cdot 10^{18}$	820

Таблица 10. Электрические параметры керамики и монокристаллов PbTe.

ρ – удельное электросопротивление, *p* и μ – концентрация и подвижность
дырок .

2.6. Выводы.

Основные результаты по структуре и свойствам керамики описанной в этой главе состоят в том, что:

Методом осаждения из пара получены нанопорошки бинарных и тройных 1) соединений CdTe, CdTe(Zn), ZnSe, ZnSe(Te), которые представляют собой смесь кубической и гексагональной фаз. В результате прессования при комнатной температуре получается керамический материал, плотность которого достигает 95% рентгеновской плотности. Однако, в керамике присутствует смесь фаз, что нежелательно для применений в оптике и для детекторов излучений. Количество метастабильной гексагональной фазы в керамике зависит от давления и температуры прессования. Чем выше давление и температура, тем большая часть материала переходит в кубическую фазу при прессовании нанопорошка. В CdTe 100% кубической фазы формируется при прессовании при комнатной температуре и давлении 650 МПа. В керамике из соединениях завершения фазового тройных для перехода требуется последеформационный отжиг. Были найдены оптимальные условия отжига $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и в $ZnSe_xTe_{1-x}$, при которых происходит полный переход в

кубическую фазу, а также весь теллур растворяется в решетке матрицы. При этом, не происходит разложения и нет массовых потерь. В керамических материалах полученных прессованием и последующей термообработкой, по данным микрорентгеноспектрального анализа, состав однородный и постоянный. В отличие от монокристаллов, здесь нет выделений частиц теллура, отсутствуют газовые пузыри.

2) Было показано, что светопропускание однофазных керамических материалов в видимой и ИК области всего на 5-7% ниже светопропускания монокристаллов. Измеренное значение электросопротивления керамики CdTe, CZT в 10 раз выше, чем для высокоомных монокристалов, что делает керамические материалы перспективными для применения в детекторах ионизирующих излучений. Микротвердость керамических материалов, в среднем, в 2 раза выше, чем монокристаллов. Экспериментально показано, что нанопорошки ZnSe(Te) демонстрируют фотолюминесценцию на длине волны ~625 нм. Интенсивность ФЛ увеличивается с увеличением содержания Те в нанопорошке и керамике и достигает максимальных значений после термообработки керамики в режиме двойного отжига при T_{an}=700°C, t_{an}=30 мин. 3) Приготовление нанопорошков из отходов производства монокристаллов, изготовление керамических заготовок на воздухе при сравнительно низких температурах требует существенно меньших затрат, чем рост кристаллов из расплава. При этом, как показали измерения оптических, электрических и механических характеристик керамики из нанопорошков теллурида кадмия, теллурида цинка-кадмия, селено-теллурида цинка, эти материалы не уступают монокристаллам по ряду свойств, а иногда и превосходят их, что делает их перспективными для использования в дозиметрах, сцинтилляторах, детекторах различных излучений.

4) Прессованием при комнатной температуре и при T=300°C была получена керамика PbTe, состоящая из одной кубической фазы. Было показано, что в результате термообработки можно повысить электропроводность керамики PbTe в 40 раз, а подвижность носителей (дырок) в 15-20 раз за счет уменьшения

117

концентрации структурных дефектов и роста рекристаллизованных зерен. При этом, необходим отжиг в вакууме или в потоке чистого инертного газа, поскольку наличие кислорода в газовой среде приводит к образованию кислородосодержащих фаз, создающих дополнительные барьеры для носителей заряда, понижая их подвижность. Изотермический отжиг керамики PbTe позволяет повысить пластичность материала: предельная деформация при комнатной температуре увеличивается до 20%, что почти в 7 раз выше, чем у монокристаллов. Дешевая по сравнению с монокристаллами керамика PbTe, обладающая электросопротивлением 0.007 Ом·см, всего вдвое выше, чем у монокристаллов, и подвижностью носителей заряда - дырок 460 см²/В·с может быть использована в тех же термоэлектрических приложениях, что и монокристаллы.

Глава 3

Структура и свойства монокристаллов теллурида цинка-кадмия выращенных из расплава в условиях гравитации и микрогравитации

3.1. Методы выращивания монокристаллов халькогенидов цинка и кадмия из расплава.

Рост крупногабаритных кристаллов соединений CdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe (CZT) продолжает развиваться в связи с потребностями в материалах для детекторов ионизирующего излучения высокого разрешения [11, 12, 41, 42, 240, 246]. Особый интерес представляют кристаллы Cd_{1-x}Zn_xTe содержанием цинка от 6 до 10 ат%, которые обеспечивают эффективную работу детекторов даже при комнатной температуре, т.е. детекторы могут работать без охлаждения. Эти материалы перспективны ДЛЯ таких применений благодаря высокому удельному электросопротивлению на уровне 10⁸-10¹⁰ Ом .см, малому току утечки, широкой запрещенной зоне, которая меняется в зависимости от содержания Zn от 1.44 эВ в CdTe, увеличиваясь до 1.57 эВ при х=0.1 [246], что обеспечивает высокое разрешение и достаточно длительную стабильность детекторов рентгеновского и гамма- излучений. Также эти материалы традиционно применяются в ИК оптике, благодаря высокому пропусканию на уровне не ниже 70% в диапазоне длин волн от 2.5 до 18 мкм.

Экспериментальные исследования диаграммы состояния тройной системы Cd-Zn-Te [221, 235] показывают, что, как и другие халькогениды цинка и кадмия [239], теллуриды цинка-кадмия при равновесной кристаллизации образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения с кубической решеткой $F\overline{4}3m$, параметр которой линейно зависит от концентрации цинка в матрице теллурида кадмия, изменяясь от a = 6.481Å (00-015-0770 PDF-2) для CdTe до a = 6.1026 Å (00-015-0746 PDF-2) для ZnTe

для ряда составов Cd_{1-x}Zn_xTe, где х меняется от 0 до 1 [233-235]. Методами выращивания из расплава были получены кристаллы двойных соединений и различных твердых растворов, например, ZnSe_{1-x}Te_x [236], CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe [47, 50, 51, 237] и другие [238]. Твердые растворы в системах AIIBVI с переменным составом за счет легирования третьим компонентом из группы AII, либо BIII, имеют одну и ту же кристаллическую решетку, но ширина запрещенной зоны меняется, что позволяет их использовать в гетероструктурах [240].

Крупногабаритные кристаллы CdZnTe выращивают из расплава, применяя вертикальный метод Бриджмена [55], метод вертикальной зонной плавки под давлением инертного газа [50], модифицированный метод Бриджмена с наклонным положением тигля для разделения загрузки и затравки, с вращением печи [237], метод движущегося нагревателя [47, 51, 241, 242], бесконтактный метод, при котором растущий кристалл CZT капсулируют в жидкую оболочку из оксида бора, который затвердевает в состоянии стекла, отделяя кристалл от стенок кварцевого тигля [243, 246] и подобные методы «несмачивания» [245], при которых растущий кристалл отделяют от стенок кварцевой ампулы жидким слоем, чтобы уменьшить прилипание и растрескивание слитка. Во всех случаях основные трудности при получении кристаллов высокого качества, однородных по составу, с минимальной концентрацией дефектов и выделений фаз [244] связаны с:

- 1) взаимодействием расплава или кристалла со стенками тигля;
- образованием кластеров при перегреве или переохлаждении на фронте кристаллизации;
- 3) преципитацией частиц теллура;
- нестабильностью температурных условий роста из-за низкой теплопроводности расплава.

3.2. Влияние микрогравитации на структуру и некоторые свойства монокристаллов теллурида цинка-кадмия.

Как следует из описания возможностей различных методов выращивания монокристаллов халькогенидов цинка и кадмия [206], каждый из них имеет определенные преимущества и недостатки, однако, перечисленные в п. 3.1 этой работы несовершенства кристаллов выращенных известными методами, заставляют исследователей искать новые пути улучшения качества выращиваемых кристаллов.

В этой связи мы воспользовались уникальной возможностью выращивания кристаллов теллурида цинка – кадмия на борту космического комплекса Фотон-4М.

В экспериментах, проводимых в обычных условиях, т.е. в условиях действия гравитационного поля Земли, гравитацией обусловлены, в первую очередь, явления конвекции, которые возникают за счет различия плотности расплава, вызванной разницей температур и/или концентраций, которые приводят к различным видам макро- и микросегрегации, например, дендритной ликвации, определяющей дендритный рост, или зональной ликвации, которая вызывает неоднородное перераспределение компонентов в расплаве и в кристаллизуемом слитке. Во-вторых, гравитацией обусловлены процессы осаждения, связанные с различием плотности фаз, а также подъемная сила И гидростатическое давление. Это дает основания предположить, что уменьшение силы гравитации должно заметно повлиять на макро- и микроструктуру в процессе затвердевания из жидкой фазы. Изменение этих условий, в первую очередь, заметное снижение скорости конвекции, должно привести к изменению распределения компонентов в жидкой фазе, в то же время, снижение термоконвекции снижает скорости тепло- и массопереноса, вызванные температурным градиентом, при этом усиливается роль диффузии в перемешивании, поверхностного натяжения в массопереносе, возрастает влияние внешних полей, например, электрического или магнитного, происходит затухание температурных флуктуаций в жидкой фазе, нет влияния гравитации на форму мениска и границы раздела жидкостькристалл и т.д.

Известны отдельные эксперименты по выращиванию кристаллов CdTe, CdZnTe в условиях невесомости на орбите методом «несмачивания» в жидкой оболочке без приложения внешнего поля [245] или с приложением внешнего магнитного поля [247]. Было установлено, что микрогравитация оказывает положительное влияние на рост кристаллов, поскольку в этих условиях заметно улучшилось качество кристалла, уменьшилась дефектность, в частности, плотность дислокаций стала заметно ниже, чем в кристаллах, выращенных в наземных условиях. Однако, капсулирование в жидкой оболочке приводило к переохлаждению, следовательно, кластеризации, изменению температуры конгруэнтного плавления, сдвигу равновесия в тройной системе в сторону теллура, появлению тройного равновесия, следовательно, дополнительных фаз.

В этой связи, возникла идея, реализованная в данной работе, выращивания кристаллов CZT в условиях микрогравитации с применением метода движущегося нагревателя. Практически, это метод движущейся зоны растворителя с избыточным содержанием теллура или кадмия. Температура плавления CdTe составляет 1092°C, добавление Zn только повышает эту величину. В то же время, применение метода движущегося нагревателя снизить фронте существенно значение температуры позволяет на кристаллизации за счет избытка Те растворенного в расплаве. За счет этого уменьшаются затраты связанные с энергопотреблением ростового оборудования.

В ИФТТ РАН совместно с Научно-исследовательским институтом стартовых комплексов им. В. П. Бармина (НИИСК) и Университетом Людвига-Альберта (Фрайбург, Германия) были выполнены исследования кристаллов Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te, выращенных методом движущейся зоны растворителя в наземных условиях и на борту космических аппаратов серии Фотон-М. Этот метод предполагает наличие зоны расплава, обогащенной Те

122

или Cd. Ампулы для выращивания были разработаны в ИФТТ РАН Борисенко Д. Н. и Колесниковым Н. Н. и в университете г. Фрайбург. В космических условиях были проведены только эксперименты ПО выращиванию кристаллов с избытком Те, растворенного в жидкой зоне. В проведенных наземных экспериментах также исследовали только кристаллы выращенные из раствора в расплаве при избытке Те. Были разработаны и использованы мультизонные автоматизированные печи «Полизон» И «Полизон-2», применявшиеся на беспилотных космических аппаратах серии Фотон-М, с возможностью одновременной загрузки до 5 образцов в обойму горизонтальной печи. Уровень микрогравитации на борту спутника Фотон-4М составлял около 10^{-6} g, где g = 9.81 м/c² - ускорение свободного падения в условиях земного притяжения. На Рис. 69 приведена схема ампулы, разработанной Фиедерле М. с коллегами в Файбурге. В данной работе исследованы кристаллы, выращенные в наземных и космических условиях в ампуле этой конструкции.



Рис. 69. Схема ампулы для выращивания кристаллов СZT в наземных условиях и на борту спутника Фотон. Показаны положения затравки Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te, зоны расплава Te, загрузки CdZnTe в кварцевой трубке и с графитовым нагревателем.

Загрузка CZT исходного состава и монокристаллическая затравка были помещены в кварцевую ампулу. По данным микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), исходная затравка содержала 2 ат% Se. Была установлена движущаяся жидкая зона с избытком Те в кварцевой ампуле. Ширина зоны растворителя составляла 25-26 мм, температура межфазной границы ≈780°C. ликвидус-солидус составляла Скорость движения зоны, соответственно, эквивалентная скорости вытягивания кристалла, была 0.3мм/ч, что примерно в 10 раз меньше, чем в случае выращивания кристаллов по Бриджмену вертикальным методом или вертикальной зонной плавкой под давлением аргона. Скорость охлаждения кристалла с печью составляла 50 °С/ч. Ампула с загрузкой показана на Рис. 70.



Рис. 70. Ампула для выращивания кристаллов CZT на борту космического аппарата показана после сборки и герметизации.

Выращенные кристаллы имели диаметр 32 мм и их длина составляла 42-43 мм. При выращивании с зоной обогащенной теллуром были получены высокорезистивные кристаллы. Удельное электросопротивление образцов измеряли зондовым методом и определяли усредненное значение по 4м точкам. Пластинки толщиной 3 мм вырезали из кристалла CZT, затем полировали в 14% растворе бром-метанола, серебра. наносили контакты ИЗ Электросопротивление измеряли вблизи нулевой точки при амплитуде напряжений от -20 до +20 В. В образцах, выращенных в гравитационном поле, удельное электросопротивление составляло 6 ·10⁸ Ом·см. В образцах, выращенных в условиях микрогравитации, оно было 10⁹ Ом см. Следует отметить, что разброс значений электросопротивления вдоль оси роста в наземных образцах был примерно на порядок, тогда как в образцах, выращенных на орбите, различия электросопротивления по длине образца были не более, чем в 2 раза. Электросопротивление образцов, выращенных в условиях микрогравитации, находится на уровне коммерческих кристаллов, используемых в качестве материалов детекторов [248].

В соответствии с данными рентгенофазового анализа, полученными на рентгеновском дифрактометре Siemens D-500 BRAUN, излучение CuK α , кристаллы, выращенные на Земле и на орбите, имеют кубическую решетку с параметром решетки а = 6.458Å, что соответствует составу CZT с содержанием Zn x = 0.04. На Рис. 71 показана дифрактограмма порошка кристалла выращенного на орбите. Показаны экспериментальная и расчетная кривые. Угловые положения дифракционных максимумов соответствуют межплоскостным расстояниям для состава твердого раствора Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te. Построение элементарной ячейки и расчетной дифрактограммы проводилось с использованием программного пакета PowderCell.



Рис. 71. Дифрактограмма кристалла СZT, выращенного на КА Фотон-4М.

Структурный кристаллов был проведен анализ выращенных рентгенодифракционными методами – съемкой лауэграмм с двух плоских срезов параллельно плоскости затравки {110} и под углом 45° к ней. На лауэграммах, показанных на Рис. 72 а, б видно, что плоскости {110} и {100} расположены практически без отклонений OT кристаллографической ориентации, весь кристалл является монокристаллом. Это подтверждается кривыми качания, полученными на двухкристальном дифрактометре с Si(111) монохроматором. Горизонтальная щель перед кристаллом была 1 мм, вертикальная щель в плоскости рассеяния 100 мкм. Излучение СиКα. Угловое рассеяние полученное в двух экспериментах, составляло, соответственно, 39.5 и 53 угловых секунд (1 угловая секунда = $2.78 \cdot 10^{-4}$ градуса) (Рис. 73). Дополнительным доказательством высокого структурного совершенства кристалла выращенного в космических условиях является очень высокий коэффициент отражения (R), отмеченный при съемке кривых качания. сделанных в ИФТТ РАН Смирновой И. А.



Рис. 72. Лауэграммы со срезов кристалла СZТ выращенного в условиях микрогравитации: а – плоскость (100), б- плоскость (110).



Рис. 73. Кривые качания кристалла CZT выращенного в условиях микрогравитации.

Сравнение внешнего вида шлифов кристаллов выращенных методом движущегося нагревателя в условиях микрогравитации (Рис. 74) и гравитации (Рис. 75 а, б) показывает, что в первом случае не видно никаких границ зерен и блоков, тогда как во втором на поперечном срезе видны отдельные зерна, а на продольном выявляются протяженные области, развернутые относительно оси роста и соседних областей.



Рис. 74. Образец ориентированного кристалла CZT выращенного в условиях микрогравитации.





Рис. 75. Кристалл СZT выращенный методом движущегося нагревателя в наземных условиях: а- поперечный срез, б – продольный срез.

Данные микрорентгеноспектрального анализа выполненного А. Н. Некрасовым в ИЭМ РАН подтверждают, что в обоих образцах, и в наземном, и в космическом содержание компонентов ассимптотически стремится к составу $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$. Но в случае кристаллов выращенных в космосе, распределение компонентов более однородное, как видно из Рис. 77 а, б.





Рис. 77. Осевое распределение по длине кристалла L компонентов в кристаллах CZT, выращенных методом движущегося нагревателя в: а - в условиях микрогравитации, б – в наземных условиях.

В обоих случаях в кристаллизующемся слитке находится примесь Se из затравки, максимальное количество которой обнаружено в начальной части слитка, поскольку CdSe имеет самую высокую температуру плавления.

Как и в кристаллах СZТ выращенных из расплава другими методами, при выращивании методом движущегося нагревателя при кристаллизации образуется фаза свободного Те. В кристаллах, выращенных в наземных условиях, средний размер частиц теллура составляет 100 мкм, некоторые достигают 200 мкм в диаметре, их плотность 2 · 10³ см⁻². В кристаллах, выращенных в условиях невесомости, плотность частиц 1.7 ·10³ см⁻², преобладающий размер 50 мкм. Гистограмма распределения частиц Те и вид частицы в образце, выращенном на орбите, показаны на Рис. 78 и Рис. 79.



Рис. 78. Распределение по размерам включений теллура в образце CZT выращенном в условиях микрогравитации.



Рис. 79. Вид включения Те в образце CZT, выращенном на борту Фотон- 4М.

Размеры включений в наших кристаллах, как в наземных, так и в выращенных в условиях микрогравитации, намного больше, чем в коммерческих кристаллах Redlen, также выращенных методом движущегося нагревателя [248], но их концентрация в 10³ раз меньше, чем в цитируемой статье. Это объясняется различиями условий роста и охлаждения слитка в обоих случаях.

Спектры светопропускания в ИК диапазоне, полученные на спектрофотометре Specord 75 IR Колесниковым Н. Н., показывают, что в кристаллах, выращенных на Земле и на орбите, эти значения близки и составляют от 60 до 70% (Рис. 80 а, б).



Рис. 80. Спектры светопропускания в ИК диапазоне кристаллов CZT, выращенных: а – F1-RM серия наземных кристаллов, б – F1-FM кристаллы, полученные в условиях микрогравитации. Измерено на пластинках толщиной 3 мм.

Измерения микротвердости по Виккерсу при нагрузке на индентор 50 г, показали, что твердость наземного образца 640 МПа, тогда как космического 540 МПа. Вероятно, более низкая твердость кристалла, выращенного на орбите, связана с его более высоким структурным совершенством, меньшим количеством дислокаций и точечных дефектов. Разброс результатов, соответственно, в наземном и космическом кристаллах 6% и 2%.

3.3. Выводы.

В заключение, нужно отметить, что рост кристаллов CZT методом движущегося нагревателя в условиях микрогравитации приводит к более однородному составу по всему слитку по сравнению с кристаллами, условиях. В наземных выращенными В результате, удельное электросопротивление увеличивается вдвое до 10⁹ Ом·см и остается более стабильным, чем в кристаллах, выращенных в условиях земного притяжения. Эти показатели указывают, что кристаллы выращенные в космических условиях могут быть использованы для детекторов ионизирующих излучений. Кроме того, при выращивании кристаллов СZT в условиях невесомости, снижается концентрация включений теллура и в 3-4 раза уменьшается их средний размер. Это приводит к повышению светопропускания в ИК диапазоне.

Глава 4

Фазовые превращения и дефекты кристаллической структуры в халькогенидах галлия и других слоистых полупроводниках

4.1. Структура, свойства и применение кристаллов соединений AIIIBVI, выращенных из расплава.

Многочисленные исследования показали эффективность применения кристаллов халькогенидов галлия в нелинейной оптике в качестве материалов конвертеров частот, генераторов второй гармоники суммарных и разностных частот и оптических параметрических осцилляторов [75, 249-251]. Кристаллы селенида галлия обладают высоким пропусканием в области частот от 0.65 мкм до 18 мкм, их коэффициент поглощения не превышает 1 см⁻¹ в области прозрачности. В последние годы возрастает потребность в этих материалах для применений в области нелинейной оптики ТГц диапазона [17-19, 252].

Наиболее распространенным методом получения объемных кристаллов чистых и легированных халькогенидов галлия является выращивание из расплава по методу Бриджмена [17-19, 67, 68, 252]. Требования к кристаллам для применений в нелинейной оптике высокие и трудновыполнимые. Эти кристаллы должны обладать однородным химическим составом, быть оптически однородными, иметь высокий порог лазерного пробоя, быть стабильными под лазерным пучком, легко обрабатываться при резании и полировке. Очевидно, что требуется высокая эффективность преобразования частот и разумная стоимость. Селенид галлия довольно трудно получить, поскольку соединение склонно к диссоциации, материал является слоистым. Тем не менее, были выращены кристаллы, как чистые, так и легированные, обладающие свойствами, необходимыми для оптических применений [15-19, 67, 68, 249, 252]. В связи со склонностью соединений к диссоциации, очень сложно получить точку конгруэнтного плавления эквимолярного состава. Для того, чтобы избежать разложения соединения, применяли оболочку из жидкого B_2O_3 , не вступающего в реакцию с растущим кристаллом, двухзонный или трехзонный нагрев, чтобы избежать испарения компонентов, и очень малую скорость роста до 2 см в день.

4.2. Кристаллы GaSe выращенные из расплава. Послойный и дендритный рост, дефекты структуры.

Метод выращивания кристаллов GaSe с помощью вертикальной зонной плавки под давлением аргона позволил заметно упростить процесс роста, ускорить его в 10 раз по сравнению с ранее известными результатами. Благодаря этому удалось получать монокристаллы диаметром 10-20 мм и длиной до 100 мм (Рис. 81), т.е. в 3-4 раза большего объема, чем выращивали прежде [67, 68].



Рис. 81. Скол кристалла GaSe выращенного из расплава методом ВЗПД.

Для выращивания кристаллов из расплава было синтезировано соединение GaSe в виде поликристалла из чистых компонентов Ga 99.9999% и Se 99.999%. Это соединение было синтезировано в кварцевой ампуле, предварительно протравленной в смеси плавиковой и азотной кислот и откачанной до 10^{-3} мбар в течение 24 ч при температуре 900°С в горизонтальной печи. Кристаллы выращивали из расплава в вертикальной печи методом зонной плавки под давлением аргона. Давление Ar 9 атм было выбрано экспериментально. При меньшем давлении, например, 5 атм, отмечаются массовые потери 5%. Это вызвано различием давлений паров компонентов вблизи точки плавления и диссоциацией пара, из-за которой испарившийся селен уносится потоком аргона, а галлий конденсируется из газовой фазы на поверхности растущего кристалла. Вследствие этого, в кристалле образуется избыток галлия по отношению к стехиометрическому составу. Для сравнения, на Рис. 82 а, б показаны результаты рентгенофазового анализа кристаллов, выращенных при давлении аргона 5 и 9 атм. Спектры были получены на дифрактометрах ДРОН-3 (МоКа излучение) и Siemens D-500 (FeKa излучение).



Рис. 82 а. Дифрактограмма порошка, полученного из монокристалла выращенного из расплава под давлением аргона 5 атм. Излучение FeKα.



Рис. 82 б. Дифрактограмма монокристалла GaSe выращенного из расплава под давлением аргона 9 атм. Излучение МоКα.

При давлении Ar 9 атм испарение Se подавляется, массовые потери составляют не больше 2%, состав однофазный, соответствует стехиометричному GaSe.

Контроль температуры в печи осуществляли при помощи терморегулятора РИФ-101, температуру измеряли вольфрам-рениевой термопарой с точностью 5 градусов. Температурный градиент в печи составлял 30 К/см, в специальных экспериментах 100 К/см. Скорость вытягивания была от 1 до 10 мм/ч.

Выбор и соблюдение условий выращивания очень важны не только для контроля за дефектностью структуры, но и для получения контролируемого химического и фазового состава, поскольку, как видно из диаграммы состояний Ga-Se (Рис. 83), инконгруэнтное плавление приводит к реакциям в бинарной системе и к многофазности сплава.



Рис. 83. Диаграмма состояний двойной системы Ga-Se [253].

Многофазность в синтезированном сплаве 50 ат% Ga-50 ат% Se наблюдается на практике при более низких температурах и меньших длительностях синтеза, чем в данной работе. Но даже в этом случае, при последующем плавлении, полном перемешивании и кристаллизации из расплава методом ВЗПД, удается получить однофазный состав GaSe кристалла при условии эквимолярного состава загрузки. Кристаллизация из расплава по нашим данным начинается при $T_m = 996 \pm 5$ °C.

Полученные кристаллы представляют собой монокристаллы, что подтверждается наличием плоскости спайности, рентгеновской дифракционной съемкой лауэграмм с поверхности скола (Рис. 84), кривыми качания (Рис. 85), ПФ {105}. Кривые качания получены Смирновой И. А. в ИФТТ РАН на двухкристальном дифрактометре.



Рис. 84. Лауграмма кристалла GaSe, выращенного из расплава. Падающий пучок параллелен оси <001>.



Рис. 85. Кривые качания снятые методом двухкристального дифрактометра с плоскости (0001) GaSe при разной ширине щели: 1-5 мм, 2 – 0.5 мм. Угол разориентации указан в угловых секундах.

Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что полученный кристалл имеет симметрию шестого порядка. Результаты рентгенофазового анализа показали, что у полученного монокристалла гексагональная решетка P6(174) с параметрами а = 3.749Å, с = 15.907Å (00-037-0931 PDF-2).

Морфологию растущих кристаллов исследовали с помощью оптической микроскопии. Для выявления микроструктуры кристаллы травили в 6% растворе Br в метаноле. Были обнаружено, что при скоростях вытягивания 1-9 мм/ч наблюдается послойный рост кристаллов, как показано на Рис. 87.



Рис. 86. Полюсная фигура (105) "на отражение" кристалла GaSe. Цифрами указаны относительные уровни интенсивности.

При увеличении скорости вытягивания до 10 мм/ч или больше в кристаллах наблюдается дендритный рост, как показано на Рис. 88.



Рис. 87. Микрострукура кристалла GaSe выращенного из расплава со скоростью вытягивания 5 мм/ч.



Рис. 88. Дендриты в кристалле GaSe выращенном из расплава со скоростью вытягивания 10 мм/ч.

Послойный рост кристалла GaSe (Рис. 87) соответствует росту треугольных доменов в гексагональной упаковке [68]. Схема атомной упаковки одного домена показана на Рис. 89. В результате роста и коалесценции таких доменов формируется слоистый монокристалл.



Рис. 89. Треугольный домен роста є-GaSe [68]. Заштрихованные круги- Se, незаштрихованные Ga.

В случае, показанном на Рис. 88, рост дендритных структур сопровождается характерным перераспределением компонентов между осями дендрита и межосными пространствами. Это подтверждают результаты микрорентгеноспектрального анализа показанные в Табл. 11. Очевидно, дендриты начинают расти при переохлажении на фронте кристаллизации. Поэтому для выращивания монокристаллов важна и скорость вытягивания, и градиент температуры при кристаллизации. Так, когда градиент температуры составлял 100 К/см, формировались дендриты и блочные кристаллы. Следует отметить, что если скорость вытягивания заметно больше 10 мм/ч, то образуется мозаичная структура и формируется поликристалл.

Таблица 11.

Образец	Средняя	Средняя	Стандартное	Средняя	Средняя
	концентрация	концентрация	отклонение,	концентрация	концентрация,
	Ga, вес.%	Se, Bec.%	%	Ga, ат.%	Se, ат.%
Рис. 87	48.03	51.97	0.31	50.00	50.00
Рис. 88	52.06	47.97	1.08	51.05	48.95

На Рис. 90 показаны спектры пропускания в ИК-диапазоне моно- и поликристалла GaSe. Видно, что прозрачность монокристалла в этом диапазоне выше на 25%.



Рис. 90. Спектры светопропускания кристаллов GaSe: 1- монокристалл, 2поликристалл снятые на пластинках толщиной 3 мм.

4.3. Фрактальный характер дендритов в кристаллах GaSe.

Автором с соавторами было установлено, что в кристаллах GaSe при наличии неустойчивого фронта кристаллизации дендриты растут на разных масштабных уровнях. Так, наряду с дендритными структурами, имеющими размеры 100-200 микрон наблюдаемыми в оптический микроскоп, были также обнаружены методом атомно-силовой микроскопии дендритные структуры размерами несколько микрон и высотой 20-30 нм (Рис. 91) [254, 255].



Рис. 92. Дендрит в кристалле GaSe выращенном из расплава. Атомно-силовая микроскопия.

144
Анализ этих структур показал их масштабную инвариантность, описываемую в рамках модели ограниченной диффузией агрегации кластеров (ОДА) или DLA [256-259].

Модель ограниченной диффузией агрегации кластеров впервые была предложена Виттеном Т. и Сандером Л. [256]. В модели методом случайных блужданий частица присоединяется к уже имеющемуся кластеру. Задача решалась для двумерного случая на прямоугольной сетке. Начальный кластер состоял из одной частицы в центре ограниченного прямоугольника. Вероятность $u(\vec{x},k)$ нахождения частицы в узле \vec{x} на k-ом шаге, как и во всех моделях случайных блужданий определяется уравнением:

$$u(\vec{x}, k+1) = 1/c \sum_{l} u(\vec{x} + \vec{l}, k) \quad , \tag{4.1}$$

где l обходит всех *с* соседей узла \vec{x} . Очевидно, что уравнение (4.1) – это численная версия уравнения диффузии континуума

$$\partial u / \partial t = \eta \nabla^2 u , \qquad (4.2)$$

где *η* постоянная диффузии. Для узлов по периметру правая часть уравнения *u*=0.

В пределе гладкой поверхности с нормалью к поверхности \hat{n} нормальный рост со скоростью V_{n} может быть записан как градиент:

$$V_n = \eta \hat{n} \cdot \vec{\nabla} u \Big|_s \qquad (4.3)$$

Уравнения (4.2) и (4.3) являются стандартными для описания дендритного роста [260]. Еще одним граничным условием является постоянство поля u вдали от кластера. В ОДА модели поле u вдали от кластера должно быть таким, чтобы обеспечить стационарный поток к поверхности, и это налагает еще одно граничное условие. При стационарном потоке издалека единственная причина временной зависимости u может быть в граничном условии уравнения (4.3) при росте кластера. При медленном росте, рассматриваемом в этой модели, $\partial u / \partial t$ можно пренебречь. Таким образом, решается уравнение Лапласа в присутствии границы, где u=0.

Скорость роста кластера при ОДА пропорциональна 1/*R* для каждой сферы. Таким образом, чем меньше радиус сферы, тем выше скорость роста. Задача устойчивости роста была решена Мулленом и Секеркой [260] для стабильности слегка деформированной сферы. В [256] анализ устойчивости для d=2 был аналогичным образом сделан для диска радиусом

$$r = R + \delta_m \cos(m\theta) \quad , \tag{4.4}$$

где δ_m мала.

Вне диска решение уравнения Лапласа для и:

$$u = A\ln(r) + B + C_m \cos(m\theta) / r^m \quad . \tag{4.5}$$

Принимая u(r) = 0, из уравнения (3), получают

$$dR/dt = A/R , \qquad (4.6a)$$

и оценивают характер возмущений

$$d\delta_m / dt = (m-1)\delta_m A / R^2, \qquad (4.6b)$$

$$(\delta'/\delta)/(R'/R) = m-1.$$
 (4.6c)

Это показывает, что рост возмущений при m > 1 нестабильный, а при m > 2 они растут быстрее, чем сам радиус сферы. Такой небольшой шум необратимо нарушает гладкость поверхности сфер. Такая шероховатость поверхности показывает, почему в модели ОДА появляются нерегулярные, неплотные формы.

На каждом этапе моделирования запускают случайно блуждающие частицы, на малом круге, окружающем существующий кластер. Для каждого шага захват частиц происходит из области вдвое превышающей радиус существующего кластера. Важной чертой модели ОДА, учитывающей диффузию при случайных блужданиях является то, что частицы не проникают внутрь кластера, а захватываются выступающими ветвями.

Для проверки масштабной инвариантности кластеров использовали функции корреляции плотности. Критерием масштабной инвариантности являлось то, что все корреляционные функции объекта остаются неизменными с точностью до произвольной постоянной *b* масштабирования длины. Фактически, рассчитывались корреляционные фунции плотности для двух точек:

$$\langle \rho(r'+r)\rho(r')\rangle \sim r^{-A}.$$
 (4.7a)

Было показано, что для кластера корреляционная функция плотности

$$C(r) = 1/N \sum_{r'} \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r} + \vec{r}') \quad , \tag{4.7b}$$

полученная для двумерного кластера, подчиняется закону

$$C(r) \sim r^{-A} , \qquad (4.7c)$$

где A относится к размерности Хаусдорфа как D = d - A, где D – размерность Хаусдорфа, d- евклидова пространственная размерность .

Для подсчета плотности частиц кластера в ячейке решетки $\rho(r)$ на сетку, на которой моделировался рост кластера, случайным образом накладывалась более грубая, чем матрица, решетка. Масштаб элемента ячейки больше нескольких ячеек матрицы, на которой проводится моделирование кластера, но меньше размера кластера. Размерность Хаусдорфа для больших ОДА кластеров полученных методом случайных блужданий и состоящих из 999-3000 частиц составляет $D = 1.7\pm0.02$ [256]. Это значение хорошо согласуется с размерностью D, полученной Микином для ОДА кластеров рассчитанных по методу Монте-Карло и состоящих из 9500-10500 частиц [257]. Фрактальная размерность не совпадает с евклидовой, эта количественная характеристика заполнения пространства фрактальным объектом. Плотность кластеров зависит от вероятности присоединения частиц, чем вероятность присоединения меньше, тем плотнее кластер.

Так же вычисляют фрактальную размерность экспериментально полученных кластеров [258, 261]. В наших экспериментах наблюдаемые в GaSe дендриты мы считаем двумерным, поскольку их высота намного меньше диаметра. Их клеточная размерность была рассчитана путем подсчета числа квадратных клеток

$$N(\delta) \sim \frac{1}{\delta^{D}},\tag{4.8}$$

148

необходимых для покрытия кластера, в зависимости от размера клетки. Расчет показал, что размерность дендрита не зависит от длины стороны клетки δ , что указывает на самоподобие фрактала, т.е. его масштабную инвариантность [256-258]. Оказалось, что дендриты имеют фрактальную размерность D = 1.7, такую же как и модельные кластеры ОДА.



Рис. 93. Экспериментальная кривая, определяющая размерность Хаусдорффа для дендритов в кристаллах GaSe выращенных из расплава.

4.4. Фазовые превращения в легированных серой или эрбием кристаллах GaSe, выращенных из расплава. Кристаллическая структура и дефекты кристаллической решетки.

Потребность в повышении эффективности кристаллов GaSe, применяемых для параметрических преобразователей частоты лазерного излучения, начиная с ближнего ИК, а также в среднем ИК и ТГц диапазонах определила новое направление в выращивании этих кристаллов – легирование изовалентными и неизовалентными добавками [15, 16, 76, 262]. Легирование

совокупность коэффициентов нелинейной оказывает влияние на (КНВ) второго порядка, определяющих эффективность восприимчивости многофотонных процессов параметрического преобразования частоты (ППЧ) в нелинейных кристаллах [263]. Для кристалла GaSe значение единственного ненулевого КНВ составляет d₂₂=54 пм/В для генерации второй гармоники CO₂ лазеров в диапазоне частот 9.2-10.8 мкм [250]. Для преобразования частот в ТГц диапазоне d₂₂ гораздо меньше и составляет 24.3 пм/В. Коэффициенты нелинейной восприимчивости легированных различными добавками кристаллов вычисляются из уравнений дисперсии для чистого GaSe. В случае легирования кристаллов GaSe серой требуется расчет дисперсионных уравнений, отличных от случая чистого GaSe. КНВ в ТГц диапазоне рассчитывалось на основе дисперсионных уравнений для коэффициентов преломления обыкновенной и необыкновенной волн для кристаллов GaSe для среднего ИК диапазона [251].

Помимо возможности повышения нелинейности кристаллов GaSe(S) по сравнению с чистым селенидом галлия, выбор серы как легирующего элемента связан также с тем, что сера является соразмерным и изовалентным элементом по отношению к селену, т.е. ее присутствие вносит минимум искажений в кристаллическую решетку, следовательно, легирование не должно приводить к значительному росту внутренних напряжений и генерации дополнительных дефектов структуры.

Выращивание монокристаллов слоистых халькогенидов галлия вызывает определенные трудности, связанные с различием типов связей, Ван-дер-Ваальсовых вдоль оси *с* и ковалентных в плоскости базиса. Это может приводить к изменению ориентации кристалла при росте и к получению поликристаллов. Легирование привносит дополнительные сложности в связи с различием парциальных давлений паров над расплавом и смещением фазового равновесия при кристаллизации в тройной системе, что делает получение кристаллов заданного тройного состава еще более трудной задачей по сравнению с конгруэнтно плавящимися двойными соединениями GaSe и GaS.

149

Кристаллы халькогенидов галлия не поддаются механической шлифовке и полировке из-за своей слоистости. Оптические элементы из них выкалывают параллельно плоскости спайности (0001). Поэтому получение кристаллографически совершенных кристаллов однородных по химическому составу по всему объему особенно актуально.

В данной работе были выращены кристаллы $GaSe_{1-x}S_x$ в полном диапазоне концентраций (x = 0; 0.3; 0.5; 0.7; 1) и исследованы их фазовый состав, светопропускание в ИК диапазоне, фотолюминесцентные свойства и механическая твердость.

Поликристаллы GaS и GaSe были синтезированы из чистых компонентов Ga, S и Se чистотой 6N в кварцевых ампулах предварительно протравленных в смеси азотной и плавиковой кислот и откачанных до 10^{-3} мбар. Синтез проводили в течение 24 часов при температуре 1000°C для GaS и 900°C для GaSe. При синтезе селен и сера находились в холодной зоне печи при температуре 300°C, чтобы не допустить их испарения и взрыва ампулы. Из полученного синтезированного сырья выращивали кристаллы GaSe_{1-x}S_x методом вертикальной зонной плавки под давлением аргона из взятых в соответствующих пропорциях навесок. Давление аргона составляло 16 атм. Скорость вытягивания составила 4.5-5 мм/ч.

В результате выращивания из расплава были получены кристаллы размерами 12 мм в диаметре длиной до 100 мм (Рис. 94 а-в). Изменение концентрации серы было заметно визуально по изменению цвета от темнокрасного в GaSe, к оранжевому, желтому и зеленоватому при увеличении содержания серы в твёрдом растворе. Результаты рентгенофазового исследования порошков, приготовленных из выращенных кристаллов показали закономерное смещение дифракционных пиков от меньших углов к большим при переходе от гексагонального ε-GaSe (37-0931 JCPDS) к гексагональному β-GaS (30-0576 JCPDS). Промежуточные образцы с содержанием серы 30, 50, 70 ат.% представляли собой твердые растворы, как это видно из фрагмента дифрактограмм, представленных на Рис. 95. В некоторых образцах наблюдались следы свободной серы S (20-1227 JCPDS).



Рис. 94. Кристаллы $GaSe_{1-x}S_x$ разных составов: а- $GaSe_{0.7}S_{0.3}$, б – $GaSe_{0.5}S_{0.5}$, $GaSe_{0.3}S_{0.7}$ выращенные из расплава.

Анализ параметров решетки, рассчитанных с использованием программ обработки экспериментальных ренгенограмм PowderCell и MATCH, показал практически линейное уменьшение параметров решеток с увеличением концентрации серы (Рис. 96), что указывает на то, что все компоненты полностью входят в твердые растворы соответствующих составов. Точность экспериментального определения параметра решетки составляет 10⁻⁴ нм.



Рис. 95. Фрагменты дифрактограмм порошков кристаллов приготовленных из монокристаллов GaSe(S) с различным содержанием серы. Излучение CuKα.



Рис. 96. Зависимость параметров решетки кристаллов $GaSe_{1-x}S_x$ от содержания серы.

Микрорентгеноспектральный анализ подтвердил равномерное распределение компонентов в образцах разных составов.

Спектры пропускания GaSe_{1-x}S_x в ИК и субмикронном диапазонах, измеренные с помощью спектрофотометров Specord-M80 и Specord-M40 на пластинках толщиной 0.35 мм, показали высокое пропускание кристаллов твердых растворов, не ниже 60% (Рис. 97, 98), что находится на уровне GaSe. пропускания чистого Согласно полученным край спектрам, фундаментального поглощения смещался в синюю область с увеличением концентрации серы. Рассчитанные по краю фундаментального поглощения (Рис. 98) значения энергий запрещенной зоны составляли: для GaSe_{0.7}S_{0.3} E_g = $GaSe_{0.5}S_{0.5}$ $E_g = 2.4$ эВ, для $GaSe_{0.3}S_{0.7}$ $E_g = 2.6$ эВ. 2.2 эВ, для Экспериментальные значения ширины запрещенной зоны были получены при комнатной температуре с погрешностью ±0.1 эВ.



Рис. 97. Спектр светопропускания в ИК диапазоне кристаллов GaSe-GaS разных составов измеренных на пластинках толщиной 0.35 мм.



Рис. 98. Спектры светопропускания в субмикронном диапазоне кристаллов GaSe-GaS различных составов, измеренные на пластинках толщиной 0.35 мм.

Эти значения ширины запрещенной зоны для кристаллов GaSe с различным содержанием серы хорошо согласуются с зависимостью E_g кристаллов GaSe_{1-x}S_x от концентрации серы, полученных из спектров фотолюминесценции [76], где также наблюдался коротковолновой сдвиг с

увеличением содержания серы и практически линейная зависимость E_g от содержания серы.

данной работе для измерения спектров фотолюминесценции В применяли He-Cd лазер с длиной волны 325 нм и мощностью накачки 5 мВт/см². В качестве детектора фотонов применяли фотоумножитель ФЭУ-79. Измерения проводили при температурах 4.2, 10, 50, 100, 150 К. С ростом концентрации серы в спектрах фотолюминесценции наблюдался сдвиг пиков в сторону высоких энергий в диапазоне от 2 до 2.6 эВ (Рис. 99). Этот результат находится в хорошем качественном согласии с данными [76]. Все исследуемые образцы демонстрируют очень интенсивную фотолюминесценцию при низких температурах (4.2 -10 К). С повышением 100K измерений до происходит температуры сильное гашение интенсивности люминесценции (Рис. 100).



Рис. 99. Спектры ФЛ кристаллов $GaSe_{1-x}S_x$ с различным содержанием серы измеренные при T= 4.2 К.

Измерения механических свойств слоистых кристаллов важны для практических применений, поскольку их результаты позволяют оценить механическую прочность, пластичность, возможность резки, полировки при изготовлении элементов конструкций, однако, в случае слоистых кристаллов измерения макрохарактеристик, таких как предел текучести, предел прочности, деформация до разрушения и др. практически недоступны, т.к. кристаллы изгибаются еще на стадии подготовки стандартных образцов для испытаний и откалываются при испытаниях. Поэтому единственным возможным способом получить сведения о механических характеристиках являются методы измерения микро- и нанотвердости.

Микротвердость кристаллов GaSe_{1-x}S_x по Виккерсу измеряли в диапазоне нагрузок, обеспечивающих воспроизводимые результаты [113, 155]. В Табл. 11 приведены данные по микротвердости кристаллов $GaSe_{1-x}S_x$. Из этих результатов видно, что микротвердость твердых растворов несколько ниже, чем ее значения в двухкомпонентных соединениях GaSe и GaS, что, вероятно, представляют тем, собой связано что промежуточные составы С твердые растворы, химические неупорядоченные соединения а не С упорядоченным расположением атомов в элементарной ячейке.



Рис. 100. Спектры ФЛ кристалла GaSe_{0.7}S_{0.3} измеренные при разных температурах в диапазоне 4.2-100К. Зависимость интенсивности ФЛ от энергии излучения, эВ.

Материал	HV, MΠa	√σ, %
GaSe	326	±8%
GaSe _{0.7} S _{0.3}	299	±3.5%
GaSe _{0.5} S _{0.5}	257	±8%
$GaSe_{0.3}S_{0.7}$	301	±9%
GaS	354	±2.8%

Таблица 11. Микротвердость по Виккерсу кристаллов GaSe_{1-x}S_x

Экспериментально показано, что весь ряд составов $GaSe_{1-x}S_x$ в кристаллах образует твердые растворы. Кристаллы тройных соединений обладают высоким светопропусканием на уровне чистого GaSe и демонстрируют высокую фотолюминесценцию при низких темпертаурах 4.2-10 К. При этом обнаружено, что для промежуточных составов $GaSe_{1-x}S_x$ квантовый выход выше, чем для бинарных GaSe или GaS. Наибольшая интенсивность ФЛ наблюдается для GaSe_0.5S_0.5. Это еще один показатель улучшения оптических характеристик кристаллов селенида галлия за счет легирования серой.

В работе рассматривается целесообразность и возможность легирования GaSe другими добавками. Среди легирующих добавок для кристаллов GaSe, также использовали In, Te, Al [17, 19]. Эти добавки обеспечивали механическое упрочнение структуры ε-политипа GaSe, при этом, основные оптические характеристики, такие как диапазон пропускания, нелинейность, дисперсия оставались неизменными по сравнению с чистым GaSe. Из анализа имеющихся литературных данных [18] следует, что повышения нелинейности можно достичь за счет введения Er в состав шихты при выращивании кристаллов GaSe из расплава. Для легирования в исходной шихте брали 0.025, 0.01, 0.5, 1 и 2 ат% Er. Поскольку растворимость эрбия в GaSe очень незначительная, в кристаллах методом микрорентгеноспектрального анализа было обнаружено, соответственно, 0.009, 0.019, 0.033, 0.042 и 0.048 ат% Ег. Экспериментально было показано, что наиболее эффективным было легирование 0.033 at% Er. В этих кристаллах коэффициент нелинейной восприимчивости второго порядка вырос на 24% по сравнению с чистым GaSe, у него была максимальная интенсивность экситонного пика и самый высокочастотный коротковолновой край оптического поглощения среди исследованных кристаллов. При этом, оптическая прозрачность была на уровне чистого GaSe. При меньших концентрациях Er эффект легирования был незначительным, а при больших концентрациях коротковолновый край оптического поглощения становился более пологим и размазанным из-за появления новых дефектных уровней, оптическое качество ухудшалось за счет появления структурных дефектов, выделений других фаз, содержащих эрбий. Как следует из двойных диаграмм фазовых равновесий Ga-Er, Er-Se [253], эрбий не должен образовывать твердых растворов также и в тройной системе Ga-Er-Se. По данным [18] сама высокая растворимость Er 0.048%, но он растворен неоднородно. В то же время, экспериментальные результаты указывают на то, что легирование сказывается положительно на оптических свойствах GaSe в том случае, если эрбий находится в состоянии твердого раствора. Предполагается, что в этом случае два иона Ga^{2+} замещаются ионом Er^{3+} и одной вакансией Ga [264].

В [18] были выращены кристаллы сантиметровых размеров. Для практического использования представляет интерес выращивание крупных монокристаллов GaSe:Er, содержащих эрбий равномерно распределенный в твердом растворе. Очевидно, чтобы повысить растворимость Er в GaSe, требуется найти условия синтеза и роста метастабильного твердого раствора.

В нашей лаборатории был выращен из расплава кристалл GaSe с содержанием 1 ат% Er. Изображение в сканирующем электронном микроскопе VEGA/Tescan, полученное Некрасовым А. Н., показано на Рис. 101.



Рис. 101. Кристалл GaSe, содержащий 1 ат%Ег выращенный из расплава в горизонтальной печи безградиентным методом. Слева РЭМ изображение в обратно рассеянных электронах, справа во вторичных электронах.

Как видно из Рис. 101, выращенные кристаллы имеют размеры 10-11 мм, что в 10 раз больше полученных в других работах.

Для исследования структуры использовали съемку Лауэ (съемка сделана Виноградовой Н. А., ИФТТ РАН, УРС-2). Фазовый анализ проводили по дифракторгаммам порошка (ИФТТ РАН, Siemens D-500 BRAUN, излучение СиКα), элементный состав определяли методом MPCA с EDD детектором на Vega/Tescan (Некрасов А.Н., ИЭМ РАН), химический состав определяли методом атомно-эмиссионного анализа с ионизацией проб в индуктивносвязанной плазме ICAP-61 Thermo Jarrell Ash. USA (Карандашев В. К., ИПТМ РАН), картины электронной дифракции получены на микроскопе JEM-2000FX (JEOL) Николайчиком В. И. (ИПТМ РАН), топографию поверхности изучали с помощью атомно-силового микроскопа Solver HV NT-MTD (Божко С. И., ИФТТ РАН), фотолюминесценцию исследовали, используя He-Cd лазер, с интенсивностью накачки 5 мВт/мм², в качестве счетчика фотонов использовали ФЭУ-79 (Терещенко А. Н., ИФТТ PAH), также была исследована микроструктура с помощью оптической микроскопии на микроскопе Neophot-2 и измерена микротвердость по Виккерсу на приборе ПМТ-3.

Как и в случае чистого GaSe, для выращивания кристаллов из расплава вначале синтезировали соединение из чистых компонентов 1 вес% Er (чистота 3N), 49 вес% Ga (чистота 6N), 50 вес% Se (чистота 5N). Синтез проводили в откачанной и запаянной кварцевой ампуле под давлением 0.13 Па (Тимонина А.В., ИФТТ РАН). Во избежание взрыва ампулы, в ней поддерживался температурный градиент: 1000°С в зоне синтеза, холодный конец находился при T=730°C. Первая стадия нагрева до 650°C проходила со скоростью 12°C/ч, ампулу с содержимым выдерживали 48 ч при этой температуре, грели до температуры синтеза, выдерживали 60 ч, остужали со скоростью 5°С/ч, от T=400°С закаливали на воздух. По морфологии и составу можно разделить полученный материал на 2 типа: первый образовывался в холодной зоне, представлял собой слоистый порошок, показанный на Рис. 102, и состоял практически только из GaSe. В горячей зоне получали объемный кристалл, в котором, согласно результатам измерения проб методом ИСП-АЭС, содержалось до 0.4 ат% Er. Микрорентеноспектральный анализ подтвердил данные полученные ИСП-АЭС, и показал неравномерность распределения эрбия в горячей зоне.



Рис. 102. Микропорошок GaSe осажденный в холодной зоне при T=730°C.



Рис. 103. Кристалл синтезированный из Ga:Se:1at% Er при T=1000°C. Белые треугольники – частицы фазы Er₂Se₃. РЭМ изображение.

Элементный контраст в обратно рассеянных электронах позволяет различить частицы фазы содержащей Er, более светлые на фоне матрицы GaSe (Рис. 103).

Данные МРСА подтвердились результатами порошковой рентгеновской дифракции. В образце, показанном на Рис. 102, была обнаружена только фаза є-GaSe, параметры ее решетки совпадали с табличными значениями a=3.740Å, c=15.919Å (01-080-2271 PDF-2). В образце, показанном на Рис. 103, экспериментальные значения параметров решетки основной фазы є-GaSe a=3.740Å, c=15.908Å, что, согласно закону Вегарда, соответствует растворению 0.1 ат%Er (a = 3.539Å, c = 5.6Å $P\overline{6}m2$ (187) (02-0930 JCPDS)) в решетке GaSe. В данном случае, при заданном количестве эрбия в шихте 1 ат%, его концентрация в твердом растворе в 2.5 раза превосходит растворимость в GaSe, наблюдавшуюся ранее [18]. Точность экспериментального измерения параметров решетки в данной работе 0.002Å. Помимо этого, в синтезированном поликристалле (Рис. 103), содержится кубическая фаза Er_2Se_3 $Fm\overline{3}m$ (225) с параметром решетки a=5.71 Å (03-065-5593 PDF-2). Ее количество, по данным рентгенофазового анализа, составляет 0.4-0.6 об%. Эти данные следует считать приближенной оценкой, поскольку в порошке, приготовленном для съемки, судя по рентгенограмме, возможно, присутствует текстура (Рис. 104).



Рис. 104. Фрагмент дифрактограмм порошков из синтезированных материалов, полученных из исходной шихты Ga:Se:1at% Er: образец 1 (синяя кривая) микропорошок из холодной зоны, образец 2 (фиолетовая кривая) образец из горячей зоны, излучение CuKα.

В кристаллах GaSe легированных 1ат% Ег впервые с помощью РФА была обнаружена фаза Er_2Se_3 . Несмотря на ее малое количество, меньше 1 об%, она определяется в матрице GaSe методом рентгенофазового анализа, поскольку в обеих фазах есть кристаллографические текстуры. Кроме того, близкие значения ряда межплоскостных расстояний в двух решетках указывают на ориентированный рост. Из экспериментальных данных (Табл. 12) можно заключить, что сопрягаемые направления и плоскости образуют эпитаксиальную пару с ориентационными соотношениями (OC) плоскостей и направлений (0001)/(111) и [1120]/[110] фаз GaSe/Er₂Se₃.

Таблица 12. Межплоскостные расстояния и сопрягаемые плоскости в фазах GaSe и Er₂Se₃

Фаза	d _{hkl} ,	GaSe	d _{hkl} ,	GaSe
Er_2Se_3	Å	трехосные	Å	четырехосные
		индексы		индексы
(200)	2.85	(006)	2.65	(0111)
(220)	2.01	(008)	1.99	(0111)
(222)	1.64	(200)	1.62	(1011)

Весь полученный в результате синтеза материал был использован для переплава и выращивания кристалла GaSe:Er из расплава в горизонтальной печи безградиентным методом в кварцевой ампуле, откачанной и запаянной также как для синтеза. По сравнению с синтезом температура роста из расплава была ниже, на уровне точки плавления GaSe, T=980°C. Расплав гомогенизировали при этой температуре в течение 24 часов, затем охлаждали с печью со скоростью 3°C/ч и закаливали из твердого состояния от T= 300°C.

В результате был получен монокристалл, Лауэграмма скола которого показана на Рис. 105. Видно, что он имеет симметрию 6-го порядка и основная фаза в нем GaSe.



Рис. 105. Лауэграмма кристалла GaSe:Er выращенного из расплава безградиентным методом.

В результате выращивания из расплава легированного кристалла была получена основная фаза ε -GaSe с параметрами решетки a = 3.740Å, c = 15.908Å (табличные значения параметров решетки ε -GaSe a=3.740Å, c=15.919Å (01-080-2271 PDF-2), что соответствует растворению 0.1 ат%Ег в решетке GaSe. Помимо TP в кристалле обнаружено 0.9 об% фазы Er₂Se₃ (Рис. 106).



Рис. 106. Фрагмент дифрактограммы кристалла GaSe:1 ат% Ег выращенного из расплава в горизонтальной печи.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа находятся в полном соответствии с данными рентгеновской порошковой дифрактометрии. Анализ концентраций Er, Ga, Se в разных областях показывает, что в светлых областях, видимых на изображении в РЭМ (Рис. 107), присутствует псевдодвойная эвтектика GaSe+Er₂Se₃ с разным соотношением фаз от 5% GaSe+95% Er_2Se_3 до 25% GaSe+75% Er_2Se_3 , и основная фаза GaSe в остальном объеме. Светлые частицы имеют размеры 8-10 мкм, и их доля от общей площади составляет 0.8-1 об%, что хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа. В

областях, окружающих частицы, состав соответствует твердому раствору в GaSe: Ег в количестве 0.2-0.3 ат% Ег. В пользу того, что это твердый раствор, говорит отсутствие контрастных выделений в этих областях. Вдали от этих частиц состав кристалла соответствует фазе GaSe. Вероятно, в этой тройной (Ga-Se-Er) двойными инконгруэнтно системе с двумя плавящимися соединениями и одним нерастворимым фаза Er₂Se₃ кристаллизуется лишь в составе эвтектики, поскольку поверхностей сольвуса прилегающих к вершине Er в этой системе нет [253, 265, 266], следовательно, нет условий для выделения вторичных кристаллов при распаде твердого раствора с понижением температуры. В отличие от многофазных сплавов селенида галлия с эрбием, известных в литературе [17, 18, 267], полученный при кристаллизации из расплавленного синтезированного материала сплав GaSe:1at%Er является двухфазным, и содержит фазу Er_2Se_3 , которая растет ориентированно в матрице GaSe, что приводит к уменьшению искажений решетки матрицы и количества дефектов в кристаллах.



Рис. 107. Фрагмент скола монокристалла GaSe:1 ат%Er. РЭМ изображение получено Некрасовым А. Н. (ИЭМ РАН): слева в отраженных электронах, справа во вторичных электронах. Красными точками отмечены области измерений элементного состава.

Таким образом, найденные условия синтеза, кристаллизации и закалки обеспечивают возможность выращивания кристаллов GaSe:1at%Er с размерами 10x7x5 мм, в несколько раз крупнее полученных ранее такого же состава. При этом растворимость эрбия повышена в 2.5 раза по сравнению с известной, твердый раствор образуется во всем объеме кристалла. В отличие от многофазных сплавов, полученных ранее [17, 18], в данном случае помимо твердого раствора присутствует только фаза Er_2S_3 , которая имеет когерентную границу с решеткой матрицы GaSe.

Для сравнения со сплавом GaSe:Er, полученным методом безградиентной кристаллизации, был взят кристалл GaSe, полученный методом вертикальной зонной плавки, как описано в п. 4.2 этой главы. Образец, выколотый по плоскости спайности (0001), показан на Рис. 108.



Рис. 108. Скол кристалла GaSe выращенного вертикальной зонной плавкой под давлением аргона.

В результате роста из расплава в обоих случаях получают кристаллы є-GaSe. На Рис. 109 показаны рефлексы (002) дифрактограмм синтезированного GaSe (1), кристалла GaSe чистого выращенного ИЗ расплава (4),синтезированного порошка GaSe:1at%Er (2) и кристалла GaSe:1at%Er, из расплава (3). Положение дифракционного максимума выращенного определяется концентрацией Er в твердом растворе, и не зависит от метода Изменение межплоскостных выращивания. расстояний, связанное С легированием (дифракционные пики (2) и (3) на Рис. 109) соответствует уменьшению параметра решетки *с* в сравнении с табличным значением, что обусловлено, вероятно, описанным в [264] типом замещения, когда один ион Er^{3+} (88 пм) замещает два иона Ga^+ (62 пм).



Рис. 109. Пик (002) рентгеновской дифрактограммы порошков образцов: 1- GaSe: 1ат% Ег выращен из расплава, 2- нелегированный GaSe выращен из расплава, 3- GaSe: 1ат% Ег синтезированный кристалл из горячей зоны, 4-GaSe синтезированный порошок из холодной зоны.

Анализ профиля дифракционных линий (на Рис. 104, 106, 110) показал, что пики отражений от ряда наклонных плоскостей имеют угловое рассеяние, соответствующие размерам кристаллической области 10-20 нм, рассчитанной по формуле Селякова-Шеррера [268]. Вероятно, значительный вклад в уширения дифракционных пиков вносят дефекты упаковки (ДУ) [68], поскольку диффузное рассеяние, обусловленное малостью размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), наблюдается для отражений от плоскостей не параллельных базису. Принимая во внимание тот факт, что присутствие дефектов упаковки в кристалле приводит к связанному с ним сдвигу фазы дифрагированных лучей [286], можно предположить, что поскольку фаза лучей, рассеянных всеми атомами плоского слоя, одинакова, то при положении ДУ случае совершенного кристалла. В то же время, наклонное положение плоскости ДУ по отношению к плоскости отражения вносит неодинаковый вклад в фазовый сдвиг, это скажется на отклонении дифрагированного пучка от точного Вульф-Брэгговского положения и приведет, соответственно, к диффузному уширению дифракционных максимумов. Этим объясняется диффузное рассеяние дифракционных наблюдаемое пиков, на дифрактограммах кристаллов GaSe. Дефекты упаковки в GaSe параллельны плоскости (0001) [186] и их наличие обусловлено, очевидно, границами политипов, присутствующих помимо основного ε-GaSe (пространственная группа 187) (00-080-2271 PDF-2) во всех исследованных образцах. Обычно политипы в GaSe [267] неразличимы методом порошковой рентгеновской дифракции [269]. Однако, рентгенофазовый анализ наших образцов показал наличие не более нескольких процентов одного из четырех известных политипов [267]: б-политипа (пространственная группа 186) (00-071-0375 PDF-2) или у-политипа (пространственная группа 160) (03-065-8222 PDF-2).

По картинам электронной микродифракции на Рис. 111а также нелегированный Er установлено, И легированный кристаллы ЭТО монокристаллы є-GaSe. При отклонении оси зоны от направления падающего пучка на картине электронной дифракции видно диффузное рассеяние рефлексов, указывающее на присутствие малых ОКР (Рис. 1116). Растяжение ряда рефлексов вдоль одного из направлений обратной решетки указывает на дефектов, имеющих малый размер вдоль присутствие направления перпендикулярного отражающей плоскости.



Рис. 110. Фрагмент дифрактограммы кристалла GaSe:1 at%Er выращенного из расплава: 1-эксперимент, 2- рассчитанная кривая.

Этот результат согласуется с результатом анализа профиля линий рентгенограмм и подтверждает сделанное предположение о присутствии ДУ в кристаллах GaSe. В других слоистых кристаллах AIIIBVI, полученных нами из расплава и существующих в одном политипе, например, β-GaS наблюдались только достаточно узкие пики, угловая ширина которых (FWHM) была не больше 0.250 градусов.

Исследования морфологии выращенных монокристаллов GaSe:Er показали, что кристаллы растут послойно, образуя треугольные домены, высота которых измеренная с помощью атомно-силового микроскопа, составляла 250-300 нм (Рис. 112). Подобные домены мы наблюдали в чистом монокристалле GaSe выращенном из расплава [152].



Рис. 111. Картины электронной микродифракции образцов: а- GaSe ось зоны [001] параллельна падающему пучку, б- монокристалл GaSe:Er, ось зоны не параллельна падающему пучку.



Рис. 112. Морфология поверхности скола кристалла GaSe:1 ат%Ег выращенного из расплава безградиентным методом. Картина получена в результате травления в растворе 6 об%Вг в метиловом спирте.

Были измерены спектры фотолюминесценции И микротвердость легированных кристаллов. Измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводились при температуре 4.2 К. На рис. 113 показаны спектры для чистого и легированного 1 ат% Er кристаллов GaSe. Детектируемая ФЛ находится в диапазоне 1.45 – 2.1 эВ, что ниже энергии излучения свободных экситонов (2.11 эВ), наблюдаемой в чистых и легированных эрбием кристаллах при аналогичных экспериментальных условиях [18, 19]. Как следует из рис. 113, спектр чистого GaSe состоит из интенсивной полосы с максимумом 2.03 эВ и менее интенсивного низкоэнергетического плеча в области 1.8 эВ, связанного, предположительно, с собственными дефектами GaSe. Кроме того, разложение полосы с максимумом 2.03 эВ на гауссовы кривые (не приведено на рис. 113) показывает, что она состоит из нескольких компонент, некоторые из них, согласно литературным данным [19], могут быть связаны с примеснодефектными состояниями в запрещенной зоне GaSe. Легирование кристалла GaSe добавкой Er приводит не только К существенному гашению

интенсивности всей люминесценции, но и к ее сильному спектральному спектре ФЛ перераспределению. Так, В наблюдается относительное уменьшение интенсивности полосы 2.03 эВ и сдвиг ее максимума в длинноволновую сторону за счет гашения высокоэнергетических компонент. Кроме того, относительная интенсивность низкоэнергетического плеча на 1.8 эВ возрастает и появляется набор узких пиков в области 1.73-1.94 эВ, связанных, предположительно, с образованием новых уровней за счет комплексов GaSe-Er. В спектрах фотолюминесценции чистого и легированного эрбием GaSe выявлены интенсивные полосы люминесценции, которые, предположительно, связаны с дефектными состояниями в запрещенной зоне GaSe. Показано, что легирование GaSe примесью Er оказывает сильное влияние на интенсивность люминесценции и на ее спектральный состав.

Набор узких пиков, наблюдаемых в области 1.47-1.55 эВ, совпадает с известными из литературы [19] линиями в спектрах ФЛ кристаллов GaSe:Er и относится к внутрицентровым переходам с 4f-оболочки ионов эрбия.



Рис. 113. Спектры ФЛ GaSe снятые при 4.2 К: 1- монокристалл GaSe; 2 - монокристалл GaSe: 1at% Er .

Была измерена микротвердость по Виккерсу чистых монокристаллов GaSe и монокристаллов GaSe:1at%Er. Для измерений использовался прибор ПМТ-3. Измерения проводили на сколе (001) при комнатной температуре при нагрузке 30 г, в соответствии с нагрузками выбранными для чистого GaSe [155]. Оказалось, что микротвердость легированного эрбием кристалла HV = 410 МПа, что почти вдвое выше, чем для чистого GaSe HV = 240 МПа. Заметное увеличение микротвердости связано, вероятно, с упрочнением при образовании твердого раствора замещения GaSe:Er и с присутствием частиц кубической фазы Er_2Se_3 , более твердой, чем матрица GaSe. Значения стандартных отклонений в микротвердости в кристаллах GaSe coctaвляет 1.67 МПа, а в GaSe:Er, соответственно, 6.82 МПа. Заметно больший разброс значений во втором случае связан присутствием в образце частиц эвтектики переменного состава.

4.5. Механические свойства слоистых халькогенидов галлия. Возможности измерений твердости микро- и наноиндентированием.

Среди свойств, важных для практических приложений кристаллов халькогенидов галлия, представляет интерес исследование механических свойств: поскольку требуется резать и обрабатывать кристаллы для изготовления оптических элементов, важно иметь представления об их пластичности, твердости, устойчивости к внешним нагрузкам. Однако, исследования механических характеристик, в основном, ограничиваются данными об упругих характеристиках, расчетами упругих констант [270-272], поскольку приготовление и испытания слоистых образцов затруднены из-за их откалывания и изгибания при резке. Из известных способов измерения механических характеристик наиболее доступным может быть измерение твердости, поскольку для таких измерений требуется плоскопараллельная пластинка, которую можно изготовить скалыванием по плоскости спайности.

174

Однако и при таком способе возникают трудности в интерпретации результатов связанные с тем, что при нагружении вокруг отпечатка индентора возникают двойники, трещины и сколы, которые не позволяют надежно измерить микротвердость слоистых кристаллов [273].

Наши исследования микротвердости по Виккерсу кристаллов GaSe, проведенные на приборе ПМТ-3 при нагрузках от 5 г до 50 г показали, как зависит твердость от величины нагрузки и времени, в течение которого действует нагрузка (Рис. 114).



Рис. 114. Зависимость микротвердости HV кристаллов GaSe от времени t под нагрузкой для разных нагрузок на индентор от 0.2 до 0.5 H.

Как видно из рисунка, самые высокие значения твердости наблюдаются при малых нагрузках и малых временах под нагрузкой. С увеличением времени нагружения твердость образца уменьшается. Известно, что при индентировании действуют три механизма деформации: деформационная ползучесть, деформация скольжением и разрушение под нагрузкой [274]. После снятия нагрузки происходит упругая релаксация, которая приводит к восстановлению отпечатка. В случае малых нагрузок, когда основную часть деформации составляет упругая деформация, большая часть отпечатка восстанавливается, измеряется площади, соответствующей микротвердость ПО остаточной деформации, и значения твердости выше, чем при больших нагрузках, когда увеличивается вклад пластической деформации. При малых нагрузках, ниже начала пластического течения, основная доля необратимой деформации связана с деформационной ползучестью, внутренние напряжения релаксируют с течением времени под нагрузкой, твердость уменьшается. При увеличении нагрузки на индентор, когда основным механизмом деформации становится дислокационное скольжение, доля пластической деформации возрастает, размер отпечатка индентора увеличивается с ростом нагрузки. Как видно из Рис. 114, с увеличением времени нахождения образцов под нагрузкой значения твердости уменьшаются, что связано с увеличением радиуса пластической зоны в кристалле под индентором. По мере увеличения нагрузки, появляются трещины вокруг отпечатка индентора, и в связи с этим твердость падает. Измерения твердости при нагрузках, создающих напряжения выше предела прочности, ненадежны. С ростом нагрузки вблизи отпечатка образуются и увеличиваются навалы, которые не позволяют получить достоверные значения твердости (Рис. 115).



Рис. 115. Отпечаток индентора в GaSe, плоскость (0001), P = 0.5 H.

Проведенные эксперименты позволили сделать заключение, что измерения твердости кристаллов GaSe следует проводить при нагрузках на индентор не превышающих 30 г. Измерения диагоналей отпечатков на плоскости (0001) при разных ориентациях образца показали наличие анизотропии микротвердости. Так, при нагрузке P=30 г твердость HV_[110] = 350

МПа, твердость $HV_{[100]} = 250$ МПа. Имеется анизотропия твердости первого порядка [274], т.е. значения твердости различаются в разных направлениях в пределах одной кристаллографической плоскости, $k = H_{max} / H_{min} = 1.4$. Это значение анизотропии микротвердости, вызванное анизотропией химических связей, коррелирует с анизотропией модуля Юнга кристаллов GaSe: $E_{[110]} = 92.3$ ГПа, $E_{[100]} = 36.6$ ГПа [273].

Топологию поверхности отпечатка от пирамиды Виккерса микроиндентора исследовали методами атомно-силовой микроскопии. На Рис. 116 показан фрагмент отпечатка индентора при нагрузке 20 г. Видно, что в слоистом кристалле индентор по мере внедрения в образец, оставляет ступени на склоне отпечатка, которые остаются и после снятия нагрузки. Глубина отпечатка составляет 5-7 мкм, что соответствует величине h = d/7, где h -глубина отпечатка, а d- его диагональ [274].

Ступенчатая поверхность отпечатка в слоистом GaSe отличается от гладкой поверхности профилей отпечатков наблюдаемых с помощью АСМ в других например, CaF₂ [275]. Внедрение индентора в кристаллах, материал сопровождается образованием навалов вблизи отпечатка, топология которых показана на Рис. 117. Подобная картина распространения складок на поверхности вблизи отпечатка наблюдалась и в других мягких кристаллах, например, KCl [276]. Предположительно, это связано со скольжением дислокаций под действием сосредоточенной нагрузки. В случае GaSe расположение складок вокруг отпечатка индентора соответствует дислокационной розетке на плоскости (0001) в гексагональном кристалле, которая формируется выходами полупетель винтовых дислокаций на грань кристалла (Рис. 118) [277].

177



Рис. 116. Изображение фрагмента отпечатка индентора в кристалле GaSe в атомно-силовом микроскопе при нагрузке P= 0.2 Н получено Божко С. И. (ИФТТ РАН).



Рис. 117. Образование и распространение навалов вблизи отпечатка индентора на плоскости (0001) кристалла GaSe. ACM изображение.



Рис. 118. Схема скольжения дислокаций, формирующих дислокационную розетку при индентировании гексагонального кристалла в плоскости (0001). Стрелки указывают направления векторов Бюргерса. (а) схема дислокационных лучей, (б) схема выхода на грань (0001) полупетель винтовых дислокаций скользящих в призматических плоскостях. Двойная стрелка указывает место укола индентором [277].

Схема нагружения для индентирования кристаллов GaSe в данной работе соответсвует приведенной на Рис. 118 б. На Рис. 119 показан поперечный срез кристалла GaSe. Стрелкой указано направление внедрения индентора. Толщина отдельного слоя составляет ≈ 20 мкм. ↓



Рис. 119. Поперечный срез кристалла GaSe вдоль оси *с*. РЭМ изображение получено Некрасовым А. Н. (ИЭМ РАН).

Проведенные эксперименты позволили надежно измерить микротвердость слоистых кристаллов GaSe, установить диапазон нагрузок для воспроизводимых измерений твердости, выявили наличие анизотропии (0001),впервые показали микротвердости на плоскости возможности исследования топологии поверхности кристалла вблизи отпечатка методом атомно-силовой микроскопии, предположение позволив сделать 0 дислокационном механизме формирования навалов вблизи отпечатка индентора.

Однако, поскольку слоистые халькогениды галлия имеют тенденцию к образованию двойников, трещин, откалываются по плоскости спайности при нагружении индентором и при снятии нагрузки [155], автор с соавторами наноиндентирование предложили использовать для исследования механических свойств халькогенидов галлия. При таком способе нагружения величины нагрузок гораздо меньше, чем в случае микроиндентирования, индентор внедряется в кристалл непрерывно, при повышении приложенной [278]. Этот метод до настоящего времени применялся для нагрузки исследования механических свойств сталей и сплавов [279], различных минералов и некристаллических твердых тел [280], органических соединений [281]. В наших исследованиях эта методика впервые использована для наноиндентирования объемных кристаллов GaS [158].

Измерения нанотвердости проводили на монокристаллах GaS выращенных в нашей лаборатории методом вертикальной зонной плавки, как описано в п. 4.4. этой главы. Для измерений использовали калиброванный нанотвердомер TTX-NHT, CSM Instruments, измерения выполнены Бдикиным И. К. в университете Авейру, в Португалии. Максимальные нагрузки были в диапазоне от 5 до 150 мH, скорость приближения индентора к образцу 2000 нм/мин, время под нагрузкой 10 с, скорость нагрузки/разгрузки 20 мH/мин. В расчетах использовали метод Оливера и Фарра [278, 282]. Все характеристики нанотвердости полученные в результате автоматизированной обработки
кривых нагрузка-смещение соответствуют стандартам для измерений твердости и ГОСТ 8.748-2011. Для расчетов твердости 14577 материалов ISO наноиндентирования HIT, модуля Юнга наноиндентирования EIT, соотношения значений энергий упругой и пластической деформаций *n*IT использовали экспериментальные значения максимальной глубины проникновения индентора глубины глубины контактной h_c , остаточной после h_{max} , упругого восстановления отпечатка h. Значение контактной жесткости S, определяли по участка разгрузочной части кривой наклону начального деформации, показанной на вставке на Рис. 120, используя формулы из [282].



Рис. 120. Зависимость отношения остаточной глубины проникновения индентора к максимальной *h_{residual}/h_{max}* от максимальной нагрузки F. На вставке показана кривая нагрузка-смещение при максимальной нагрузке 30 мН на грань (0001) кристалла GaS. Сплошная линия соответствует линейной аппроксимации экспериментальных данных.

Контактную глубину *h*_c рассчитывали по формуле:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{F_{\max}}{S}, \ S = \left(\frac{dF}{dh}\right)_{h=h_{\max}}$$
(9)

где h_{max} — максимальная глубина проникновения инденора, S — контактная жесткость, ε =0.72, коэффициент формы, соответствующий конической вершине индентора, который, согласно модели Оливера и Фарра, может быть использован для трехгранной пирамиды Берковича с углом при вершине 73°. Также значения h_{max} и h_c могут быть получены из кривой деформации, как видно из Рис. 120. Значения твердости наноинтентирования, вычисленные по этим данным и с использованием расчетного значения h_c совпадают.

Показанная на Рис. 120 кривая h_r/h_{max} указывает на то, что восстановленная часть отпечатка существенно меньше остаточной глубины, т.е. деформация, в основном, пластическая во всем диапазоне максимальных нагрузок.

Для расчета твердости наноиндентирования необходимо знать контактную площадь, которая вычисляется по формуле:

$$A_{c} = (h_{c} \cdot tg \mathcal{G})^{2} \cdot \pi \tag{10},$$

где *h_c* контактная глубина, *Э* - угол при вершине пирамиды Берковича. Твердость наноиндентирования вычисляют по формуле:

$$H_{TT} = F_{\text{max}} / A_c \tag{11},$$

где H_{IT} - твердость наноиндентирования, МПа; F_{max} - максимальная нагрузка в каждом отдельном испытании, мН; A_c – контактная площадь, мм². Зависимость контактной глубины и твердости наноиндентирования от максимальной нагрузки показана на Рис. 121. В целом, нанотвердость увеличивается с увеличением нагрузки, и падает, когда нагрузка превышает 120 мН. Немонотонное изменение нанотвердости с ростом нагрузки, вероятно, связано со слоистой структурой кристаллов халькогенидов галлия, показанной на Рис. 124.



Рис. 121. Зависимости контактной глубины h_c (\bigcirc) и твердости наноиндентирования H_{IT} (\blacksquare) от максимальной нагрузки F, нм на кристалл GaS. Экспериментальные зависимости аппроксимированы кубическим полиномом (сплайном).

Помимо величины нанотвердости, в результате наноиндентирования вычисляют величину модуля упругости наноиндентирования E* (E_{IT}) по формуле [283]:

$$E^* = \frac{S}{2} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \tag{12},$$

где *S* вычисляют по формуле (9), A_c вычисляют по формуле (10).

В указанном диапазоне нагрузок от 5 до 150 мН модуль Юнга E_{IT} изменяется от 1.8 до 6 ГПа (Рис. 122). Качественно эта зависимость схожа с зависимостью объемного модуля Юнга от гидростатического давления для кристаллов GaS [284]. Ho, давлении 3ГПа происходит полиморфное поскольку при превращение и фаза β-GaS переходит в ε-GaS, то объемный модуль Юнга при давлении от 3 до 20 ГПа относится к фазе высокого давления [284-286]. При наноиндентировании внешнее давление гораздо ниже начала полиморфного превращения, поэтому можно корректно сравнивать значения Е и E_{IT} только при давлениях ≤ 3 ГПа. Как видно из Рис. 122, в этом случае модуль Юнга

183

наноиндентирования в 40 раз меньше объемного модуля Юнга. Это указывает на то, что для слоистых кристаллов, в отличие от металлов и сплавов, измерение модуля Юнга с помощью наноиндентирования неприменимо.



Рис. 122. Зависимость модуля упругости *E* кристаллов GaS (\blacktriangle) от гидростатического давления Р, ГПа [284] и модуля упругости наноиндентирования *EIT* (\blacksquare) от давления на контактную площадь Р_{NIT}, МПа. Соединительные кривые аппроксимированы Гауссовым распределением.

Отношение упругой части работы деформации к полной работе деформации $n_{IT} = W_{elast} / W_{total}, \%$ характеристикой стандартной также является 282]. Очевидно, $1 - n_{IT} = W_{plast} / W_{total}, \%$. наноиндентирования [278, что Зависимость обеих величин от нагрузки на индентор показана на Рис. 123. Видно, что во всем диапазоне нагрузок преобладает пластическая деформация, но ее доля зависит от нагрузки немонотонно, также как и твердость наноиндентирования.



Рис. 123. Зависимость доли упругой энергии (W_{elast}) от общей энергии (W_{total}) деформации nIT, % (■) и доли пластической энергии (W_{plast}) от общей энергии деформации pIT, % (○). На вставке показана кривая деформации при максимальной нагрузке наноиндентирования 5 мН. Заштрихованная область соответствует диссипированной энегрии пластической деформации.



Рис. 124. Срез кристалла GaS. Оптическая микроскопия.

Была измерена микротвердость по Виккерсу кристаллов GaS на грани (0001) в диапазоне максимальных нагрузок на индентор от 100 до 300 мН.

Сравнение величин микро- и нанотвердости по Виккерсу показывают, что в перекрывающемся диапазоне измерений микротвердость в 4-6 раз выше значений нанотвердости.

Было бы интересным сравнить результаты измерений нанотвердости с работами других авторов, однако, до настоящего времени наноиндентирование слоистых халькогенидов галлия проводилось только на тонких пленках GaS, GaSe, GaTe толщиной 10 нм [287]. При приложении нагрузок в диапазоне от 0 до 400 нН кривые наноиндентирования нагрузка-смещение содержали только упругую часть. Значения модуля Юнга наноиндентирования, полученные с использованием модели деформируемой мембраны для пленок GaS $E_{TT} = 173$ ГПа, что не соответствует ни модулю упругости наноиндентирования, ни объемному модулю упругости кристаллов GaS [284]. Возможно, расхождения связаны с разными моделями, применяемыми для расчетов.

В целом, проведенные исследования показали применимость методов расчета Оливера и Фарра для вычисления параметров наноиндентирования из кривых нагрузка-смещение для слоистых халькогенидов галлия и возможность применения этого метода для получения сравнительных характеристик нанотвердости этих материалов с другими.

4.6. Кристаллы GaTe выращенные из расплава. Дендритная ликвация. Полиморфные превращения.

Еще один материал в ряду кристаллов халькогенидов галлия - теллурид галлия. Он находит применение в качестве материала фотодетекторов, полевых транзисторов, солнечных батарей [78-80]. Для этих целей кристаллы теллурида галлия выращивают как методом химического осаждения из пара [78, 79, 83, 84], так и в виде крупных кристаллов из расплава методом Бриджмена [79, 81]. Благодаря слоистости этих кристаллов, из них, как и из других кристаллов халькогенидов галлия, удается получать очень тонкие фольги [79], которые имеют высокую подвижность носителей заряда, широкую прямую запрещенную зону сравнимую с традиционными полупроводниками, и поэтому являются перспективными для использования в оптоэлектронике.

До начала данной работы кристаллы теллурида галлия выращивали из расплава методом Бриджмена в откачанной ампуле, со скоростью вытягивания 2-6 мм/день. Полученные кристаллы имели моноклинную кристаллическую структуру. Тонкие пленки, полученные осаждением на подложку, были в большинстве случаев моноклинными, иногда гексагональными, если их толщина не превышала 90 нм [83, 84].

В данной работе для выращивания из расплава крупных кристаллов GaTe использовали метод вертикальной зонной плавки под давлением инертного газа (ВЗПД), как и для получения кристаллов GaSe и тройных соединений типа $GaSe_{1-x}S_x$. Для роста ИЗ расплава использовали предварительно синтезированный поликристалл. Для синтеза использовали смесь Ga чистотой 99.9999% и Те чистотой 99.999% в стехиометрическом соотношении 1:1. Смесь нагревали до 1110 К в кварцевой ампуле, при давлении 10⁻³ мбар, выдерживали в течение 6 ч при этой температуре в горизонтальной печи и охлаждали с печью 30К/ч. скоростью Полученный поликристалл, co по данным микрорентгеноспектрального анализа, имел состав Ga:Te = 0.99:1. Каждое среднее значение было получено в результате обработки пяти спектров полученных на приборе Tesla/Tescan, снабженном приставкой PM INCA для энергодисперсионного анализа спектров, по данным собранным с участков сканирования площадью 70х70 мкм. Кристаллы из расплава выращивали методом ВЗПД на установке AG-5 под давлением аргона 100 атм при температуре 1273 К со скоростью вытягивания 9 мм/ч и градиенте 30 К/см. Давление аргона было выбрано экспериментально, чтобы подавить диссоциацию компонентов вблизи точки плавления и минимизировать массовые потери, которые в результате не превышали 5%. Выращенный кристалл диаметром 20 мм показан на Рис. 125.



Рис. 125. Фотография кристалла GaTe выращенного методом вертикальной зонной плавки.

Полученный кристалл имел гексагональную решетку, как видно из лауэграммы (Рис. 126). Параметры элементарной ячейки гексагональной решетки GaTe, впервые полученные Семилетовым и Власовым на монокристаллических пленках, составляют а = 4.06Å, с = 16.96Å, γ = 120° (ICDD 01-089-2675) [288].



Рис. 126. Лауэграмма скола кристалла GaTe выращенного из расплава. Падающий пучок параллелен оси *с* кристалла.

Рентгенофазовый анализ порошка, полученного из этого кристалла, указывает на образование одной из трех известных модификаций моноклинной решетки с параметрами a = 17.404 Å, b = 4.07Å, c = 17.930Å, β = 145.610° (96-210-7253 COD) [289]. Наиболее распространенная структура имеет решетку с параметрами a = 17.34Å, b =4.06Å, c = 10.61Å, γ =104.44° (01-073-0571 PDF-2). Таким образом, при измельчении в порошок гексагонального GaTe происходит переход в моноклинную фазу. Кристаллы содержат линейные дефекты, дислокации, которые были выявлены химическим травлением в CH₃OH+Br₂. В плоскости базиса не было выявлено ямок травления соответствующих выходам дислокаций. Это позволило предположить, что в гексагональном GaTe скольжение полных дислокаций с вектором Бюргерса $\vec{b} = 1/3 \langle \bar{1} 2 \bar{1} 0 \rangle$ происходит в плоскости базиса. Для проверки этого предположения была вырезана пластинка с плоскостью перпендикулярной плоскости скола. В результате химического травления были выявлены выходы дислокаций на небазисную плоскость типа $(1\bar{1}00)$, что подтверждает сделанное предположение о присутствии ростовых дислокаций, характерных для г.п.у. решетки (Рис. 127). Плотность дислокаций составляет $\rho_d = 2 \cdot 10^5$ см⁻².



Рис. 127. Дислокационные ямки травления на плоскости перпендикулярной (0001) в гексагональном GaTe.

Другой тип дефектов структуры в выращенных из расплава кристаллах GaTe – это дендриты, которые возникают при нестабильности на фронте кристаллизации, подобно тому, как это было описано выше для кристаллов GaSe. На Рис. 128 показана область с неоднородным распределением компонентов. В данном случае в кристалле присутствует зональная и дендритная ликвация.



Рис. 128. РЭМ изображение области, содержащей дендриты в монокристалле GaTe.

В пределах областей, содержащих дендриты, происходит перераспределение компонентов, о чем можно судить по различному контрасту на электронномикроскопическом изображении. Более темные области обогащены галлием, более светлые – теллуром.

Внутри области с зональной ликвацией, имеющей в среднем размер 200 мкм, находятся дендриты, которые также видны на Рис. 128. Увеличенное фото одного дендрита, выявленного в результате химического травления, показано на Рис. 129. В среднем, соотношение Ga:Те в скелете дендрита составляет 1.3:1. При повышении температуры дендриты химически разлагаются, в связи с тем, что галлий плавится при 30°C. Как следует из диаграммы фазовых равновесий в системе Ga-Te (Рис. 130), если состав сплава отклоняется от стехиометрии

GaTe в сторону избытка Ga, возможно образование двойной эвтектики Ga+GaTe. Это и происходит в дендрите, что подтверждается результатами MPCA.



Рис. 129. Дендрит в кристалле GaTe. Изображение в РЭМ.



Рис. 130. Фазовая диаграмма Ga-Te [220].

На Рис. 131 показана область дендритов после их распада в кристалле GaTe, находившемся на воздухе при температуре 30-35°C в течение месяца.



Рис. 131. Область, содержащая дендриты, после ее распада на воздухе при температуре 30°С.

Из изображения в сканирующем электронном микроскопе и из таблицы, составленной на основе данных МРСА, следует, что в области дендритов при распаде выделяется металлический галлий. Поскольку доля таких областей в кристалле, измеренная методом случайных секущих [179], составляет ≤ 3% объема кристалла, а их размеры составляют 100-200 мкм, их влияние на пропускающую способность кристаллов в ИК диапазоне незначительно.

В выращенных из расплава кристаллах GaTe наблюдался фазовый переход из гексагональной в моноклинную решетку. На Рис. 126 и Рис. 133 показаны лауэграммы кристалла снятые в направлении падающего пучка перпендикулярного плоскости скола в разное время после выращивания. Видно, что перестройка кристаллической решетки происходит постепенно. Из гексагональной она переходит в псевдогексагональную, появляются новые ориентации. Затем происходит полный переход в моноклинную структуру. При этом рефлексы остаются растянутыми, что указывает на присутствие внутренних напряжений. После 7 лет выдержки при комнатной температуре кристалл становится полностью моноклинным, на лауэграмме видны точечные рефлексы, внутренние напряжения релаксируют. Гексагональная решетка, в которой все атомы Ga-Ga расположены между атомами Те перпендикулярно атомным слоям, переходит в моноклинную решетку, в которой каждая третья связь Ga-Ga повернута параллельно атомным слоям [80, 82, 83]. Полностью переход завершается в течение 12 месяцев. Он идет одновременно во всем кристалле и связан с большим объемным эффектом. В кристаллическим. Это возможно, если при полиморфном превращении имеются ориентационные соотношения между двумя кристаллическими решетками и соответственно, плоскость габитуса.



Рис. 132. Кристалл GaTe после 7 лет с момента выращивания. Видны продольные трещины вдоль оси роста.



Рис. 133. Лауэграммы кристалла GaTe. Время после выращивания а- 6 месяцев, б – 8 месяцев, в – 12 месяцев, г – 7 лет.

Было установлено, что инвариантной плоскостью превращения (плоскостью габитуса) является плоскость скола $(0001)_h / (\overline{2}01)_m$ гексагональной и моноклинной фаз, соответственно.

На Рис. 134 приведены картины дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD, ДОРЭ), т.н. псевдо-Кикучи линии [268] в нашем кристалле GaTe, из которых видно, что при нагреве под пучком электронов в колонне микроскопа в течение одного часа происходит превращение из гексагональной в моноклинную фазу. Для наглядности приведены карты картин каналирования электронов для гексагонального и моноклинного кристаллов из работы [84].



Рис. 134. Дифракция обратно рассеянных электронов в кристаллах GaTe: a – гексагональный, б –моноклинный. На картинах вверху – рассчитанные карты картин каналирования, внизу – полученные в РЭМ.

На Рис. 135 показан один из спектров пропускания GaTe в видимом диапазоне, по которому измеряли значение ширины запрещенной зоны после 6 месяцев, 12 месяцев и 7 лет по окончании роста кристалла. С точностью до ошибки измерений это одна и та же величина $E_g = 1.65 \pm 0.005$ эB, что соответствует по литературным данным значениям ширины запрещенной зоны моноклинного GaTe [84, 291]. Для гексагонального GaTe ширина запрещенной зоны составляет 1.44-1.46 эB [84, 291].



Рис. 135. Спектр светопропускания моноклинного монокристалла GaTe в видимом диапазоне. Толщина пластинки 0.5 мм.

Оба типа структур, гексагональный и моноклинный GaTe, находят практическое применение. Моноклинный GaTe широко используется как материал для фотодетекторов [77-79, 81, 83, 84], тогда как гексагональные кристаллы GaTe являются перспективными для ИК оптики, благодаря низкому коэффициенту поглощения и высокому пропусканию в диапазоне длин волн от 10 до 17 мкм [250]. В этой связи исследование устойчивости кристаллической структуры, ее эволюции и фазовых переходов представляет практический интерес.

4.7. Структурное и магнитное упорядочение слоистых полупроводников CrNb₃S₆.

Среди слоистых полупроводниковых материалов интерес исследователей привлекают также дихалькогениды некоторых переходных металлов. Они известны с 1970-х годов благодаря своим сверхпроводящим, металлическим, полупроводниковым и диэлектрическим свойствам [292-294]. Слоистые структуры таких полупроводников как NbS₂, NbSe₂, TaS₂, и других обеспечивают возможность внедрения переходного металла в их структуры. Магнитные свойства соединений на основе NbS₂, содержащих переходные металлы, изменяются от ферромагнитных до антиферромагнитных в ряду

легирующих металлов от Mn до Ni. Известно, что некоторые соединения со стехиометрическими составами образуют сверхструктуры с дальним порядком, что представляет особый интерес в связи с их ферромагнитными свойствами. В ряду $T_x NbS_2$ (T = Mn, Fe, Co, Ni) формируются сверхрешетки при концентрации металла x = 1/3 или 1/4 [292]. Во всех других случаях в процессе кристаллизации образуются неупорядоченные твердые растворы, которые не проявляют ферромагнитных свойств. В частности, парамагнитный слоистый полупроводник NbS₂ легированный некоторыми переходными металлами может превращаться в ферромагнитный материал. Мы изучали кристаллы CrNb₃S₆, которые формировали практически полностью упорядоченную сверхструктуру с интеркалированными атомами Cr между слоями NbS₂ [116]. Выращивание однофазных кристаллов определенного стехиометрического состава $CrNb_3S_6$ или $CrNb_4S_8$ по-прежнему остается проблемой, поскольку, как правило, при кристаллизации образуются твердые растворы или смесь этих фаз. В данной работе методом газотранспортной реакции в потоке газа I₂ выращивали монокристаллы $CrNb_3S_6$ и $CrNb_4S_8$. Все фазы, образующиеся в процессе синтеза и двухстадийного выращивания кристаллов, впервые исследованы методом рентгенофазового анализа порошков на дифрактометре для съемки порошков Siemens D-500 с использованием излучения Cu $K_{\alpha l}$, в диапазоне углов от 10 до 100 градусов с шагом 0.02°. Точность измерения параметров решетки составила около 3·10⁻³ Å, чувствительность метода ~2 об.% для каждой фазы. Фазовый анализ был проведен на основе известных рентгеновских баз данных с использованием программ EVA, Powder Cell и МАТСН. Для исследования структуры выращенных кристаллов использовали дифрактометрическую съемку монокристаллов на дифрактометре Gemini-R с CCD детектором. Использовалось излучение $MoK_{\alpha l}$, точность измерения параметров элементарной ячейки 5·10⁻³ Å (измерения сделаны в ИФТТ РАН Хасановым С. С.). Известные до этого структурные исследования фазы $CrNb_3S_6$ были проведены с помощью дифракции нейтронов [293]. Различные магнитные методы, использованные ранее для определения температуры Кюри соединения

 $CrNb_3S_6$, давали разные значения температур ферромагнитного перехода [292, 294-296]. Для оценки температуры ферромагнитного перехода в кристаллах CrNb₃S₆ был впервые использован метод измерения высокочастотного (ВЧ) поглощения в переменном магнитном поле, обеспечивающий точность измерения температуры перехода до 1° (измерения выполнены Березиным В. А. в ИПТМ РАН). Чтобы получить температурную зависимость высокочастотного (ВЧ) поглощения в кристалле в переменном магнитном поле, использовали схему "резонатор с образцом" разработанную и описанную в [295]. Образец помещали в спиральный резонатор, плоскость образца была параллельна оси резонатора, внешнее магнитное поле прикладывалось перпендикулярно или параллельно образцу, резонансная частота колебательного контура с образцом составляла около 700 МГц. Отклонение направления внешнего магнитного поля от нормали к плоскости образца было не более 5°. Измерения ВЧ потерь проводились по схеме проходного спектрометра, с использованием генератора качающейся частоты для исключения влияния дисперсии частоты резонатора. В нашем случае, когда мы работаем на частотах далеких от частот магнитных резонансов, основной вклад в сигнал вносят потери от наведенного ВЧ тока протекающего в образце, и потери на перемагничивание образца ВЧ полем. Данный подход был использован, в частности, в работе [296]. Образцы охлаждались жидким азотом, который заливали в рубашку криостата. Температуру измеряли угольным термометром с точностью около 1 К.

Для выращивания монокристаллов методом газового транспорта, предварительно был синтезирован порошок. Из исходных порошков NbS₂ и Cr₆S₇ (с чистотой компонентов S 99.9999%, Nb 99.8%, Cr 99.9%) было синтезировано соединение CrNb₃S₆. Синтез производился в печи в запаянной кварцевой ампуле, при давлении 10 Па и температуре 1073 К в течение недели. Полученный порошок был использован для роста кристаллов методом газового транспорта с I₂ (плотностью 2 кг/м³) в качестве транспортного агента при температурах 1123-1173К. Рост монокристаллов CrNb₃S₆ проводился в две стадии, каждая из которых длилась 24 ч в одинаковых условиях. Контроль состава полученных порошков осуществляли с помощью микрорентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Supra 50V с приставкой INCA Energy+ для микроанализа с использованием энергодисперсионного спектрометра. Были исследованы несколько участков площадью 5 х 5 мм, разброс экспериментальных значений составлял ~2%. Порошок, синтезированный из соединений NbS₂ и Cr₆S₇ (Рис. 136), оказался неоднородным по составу и размеру частиц. Согласно данным MPCA, порошок, в основном, состоял из частиц CrNb₃S₆, но также содержал Cr₆S₇.

Данные рентгенофазового анализа подтверждают, что порошок в основном состоит из гексагональной фазы $CrNb_3S_6$ с пространственной группой $P6_322$ (00-022-0350 PDF-2 для индицирования), и также содержит следы гексагональной фазы Cr_6S_7 (00-09-0273 PDF-2) с пространственной группой P (Рис. 137). В результате испарения в потоке газа I_2 , порошки различных составов осаждаются в горячей и холодной зонах. Порошки из горячей зоны в основном состоят из фазы $CrNb_3S_6$ и содержат до 3 об% $CrNb_4S_8$ (01-070-2985 PDF-2). Порошок из холодной зоны практически полностью состоит из СrNb₃S₆. Данные MPCA показывают, что помимо этих фаз присутствуют частицы иодидов хрома-ниобия, которые очень быстро окисляются на воздухе.



Рис. 136. РЭМ изображение синтезированного порошка CrNb₃S₆.



Рис. 137. Дифрактограмма синтезированного порошка CrNb₃S₆. Изл. CuKα. Обозначения дифракционных максимумов: (+) – CrNb₃S₆, (o) – Cr₆S₇.

Для проведения второй стадии газотранспортной реакции, порошок, осажденный на первой стадии, собирали из холодной зоны и снова испаряли

при тех же условиях. К концу этой стадии вырастали пластинчатые кристаллы размерами несколько миллиметров и толщиной сотни микрон (Рис. 138).



Рис. 138. Монокристаллы CrNb₃S₆ полученные после 2й стадии газотранспортной реакции.

Пластинки представляют собой однофазные кристаллы $CrNb_3S_6$ с параметрами элементарной ячейки a = 5.737 Å, c = 12.12 Å (Рис. 139), что находится в хорошем соответствии с нейтронографическими данными [292].



Рис. 139. Дифрактограмма порошка из монокристалла CrNb₃S₆ после 2й стадии газотранспортной реакции. Изл. CuKα.

Рентгеновская съемка на дифрактометре Gemini-R показала, что выращенные пластинки - это монокристаллы с практически полностью упорядоченной сверхрешеткой $CrNb_3S_6$ с ориентацией [0001] и параметрами кристаллической решетки a = 5.74 Å, c = 1.213 Å, которые находятся в хорошем соответствии с данными порошковой дифрактометрии. МРСА показал однородное распределение компонентов по сечению, соответствующее составу $CrNb_3S_6$.

Характер поведения полевой зависимости ВЧ поглощения позволяет утверждать, что основной вклад в полезный сигнал вносят потери на перемагничивание образца ВЧ магнитным полем, а величина сигнала магнитной структурой образце. В определяется В параллельной И перпендикулярной ориентировке образца относительно внешнего поля имеются отличия в области малых полей, что указывает на различие в доменной структуре для этих двух случаев. В больших полях обе зависимости выходят на насыщение, характерное поле этого насыщения уменьшается с ростом температуры. Резкая зависимость ВЧ-поглощения от ориентации магнитного поля была использована для юстировки образа в случае магнитного поля практически параллельного плоскости образца (Рис. 140).



Рис. 140. Зависимость ВЧ-поглощения в монокристалле $CrNb_3S_6$ от намагниченности при T= 77K на резонансной частоте f =720 МГц. МП₁- поле перпендикулярно плоскости образца, МП₁ - поле параллельно плоскости образца.

Температурная зависимость ВЧ поглощения была измерена при одновременно периодически изменяющемся внешнем магнитном поле. Этот подход применяли в [297] для исследования фазовых превращений в ВТСП. Он дает точную оценку температуры ферромагнитного перехода, что используется в настоящей работе для оценки температуры Кюри (T_c) монокристалла CrNb₃S₆. Каждый период изменения магнитного поля происходит практически при одной температуре, а весь набор таких зависимостей при постепенном смещении по температуре образует наглядную картину происходящих изменений. Пример такой записи приведен на Рис. 141. Верхняя огибающая соответствует температурной зависимости ВЧ поглощения в нулевом поле. Приведена запись в параллельном поле. Прекращение влияния внешнего магнитного поля происходит при температуре выше 115К. Такая же оценка Т_с справедлива и для перпендикулярной ориентировки магнитного поля. Монотонное изменение ВЧ поглощения выше этой температуры связано С температурной зависимостью сопротивления образца и резонатора. Разделения вкладов каждой из этих причин не производилось. Предыдущие измерения температуры ферромагнитного перехода в порошках CrNb₃S₆ с помощью вибрационного магнетометра [292] показали значения температуры Кюри 170К. Позднее Т_с монокристаллов $CrNb_3S_6$ была температурных получена ИЗ зависимостей намагниченности [294]. Измерение межслойного магнитосопротивления (МС) вдоль оси с показало, что температура Кюри монокристаллов CrNb₃S₆ составляет 132К [295]. Исследования спин-релаксации *µ*-мюонов в монокристаллах CrNb₃S₆ дали оценку T_c около 127К [296]. Различия между измеренными значениями T_c могут быть связаны с разной чувствительностью использованных методов и c более высоким структурным совершенством наших монокристаллов CrNb₃S₆, чистотой их химического и фазового состава.



Рис. 141. Зависимость ВЧ поглощения в кристалле CrNb₃S₆ от температуры в периодически меняющемся магнитном поле *H* параллельном плоскости образца.

С помощью рентгеновской дифрактометрии впервые показано, что с методом газового транспорта выращены монокристаллы CrNb₃S₆ с гексагональной решеткой с параметрами элементарной ячейки a = 5.74Å, c = 12.13Å. Температурная зависимость ВЧ поглощения в переменном магнитном поле, полученная на резонансной частоте, указывает на ферромагнитное упорядочение в монокристаллах CrNb₃S₆ при температуре Кюри $T_c = 115$ K.

4.8. Выводы.

Проведенное в данной работе исследование халькогенидов галлия показало возможности выращивания больших совершенных кристаллов GaSe, GaTe методом вертикальной зонной плавки под давлением аргона, возможности легирования GaSe изовалентной серой и неизовалентным эрбием, подтвердило предположение о влиянии этих добавок на структурные характеристики и некоторые свойства, в частности, фотолюминесценцию, светопропускание в ИК и видимом диапазоне, механическую твердость кристаллов. Впервые изучены дендриты в кристаллах GaSe, GaTe. Доказано,

205

что дендриты имеют масштабную инвариантность, вычислена фрактальная размерность Хаусдорфа 1.7 для этих структур. Показано, что их рост описывается ограниченной диффузией агрегацией кластеров. Впервые выращен крупногабаритный кристалл GaTe с гексагональной решеткой, впервые наблюдали стадии полиморфного превращения из гексагональной в моноклинную структуру в монокристалле GaTe. Впервые методом газового транспорта получены однофазные монокристаллы слоистого полупроводника CrNb₃S₆ и методом ВЧ потерь в переменном магнитном поле измерена температура Кюри перехода для этого кристалла T_c = 115 K.

<u>Заключение</u>

Изложенные в работе оригинальные результаты, составляющие основное ее содержание, а также анализ известных литературных данных, позволяют сделать заключение о том, что структурные и фазовые переходы, во многом не исследованные ранее, связанные с кристаллизацией, легированием, ПД, воздействием давления, TO, условиями хранения, главным образом, температурой и влажностью воздуха, в неметаллических системах, таких как ЩГК, кристаллы халькогенидов металлов AIIBVI и AIIIBVI, имеют не меньшее значение для их конденсированного состояния, чем превращения в металлах и сплавах, и оказывают очень существенное влияние на практически важные для применений оптические, электрические, фотоэлектрические, механические свойства этих материалов. Полученные автором результаты вносят заметный рекристаллизации, вклад В исследование процессов полиморфных превращений, образования и растворения фаз в твердом состоянии в перечисленных кристаллах, а также дают новые представления о росте дендритов в процессе кристаллизации. Проведенные исследования обеспечили возможность научно обоснованного технологического подхода при выборе условий кристаллизации, легирования и последующих обработок для создания стабильных по фазовому и химическому составу материалов для практических применений. Практическая реализация предложенных технологических режимов доказала их обоснованность и привела к следующим основным выводам:

1) Показано, что после ПД 60-80% при температурах T_d<0.57T_m, как и после обратимого ПП под давлением 20-21 кбар, в кристаллах КСl происходит рекристаллизация при комнатной температуре. Установлено, что в обоих случаях рекристаллизация начинается ростом зерен двойников, и продолжается путем миграции большеугловых границ зерен.

В легированных кристаллах KCl:Sr после ПД или ПП идут процессы старения, причем, во втором случае в 3-4 раза медленнее, чем в первом. Эти отличия обусловлены различиями в реальной структуре и во взаимодействии кристаллической решетки основного материала с примесью.

Обнаружено, что в условиях повышенной влажности воздуха, при температурах от –13 до +25°C в легированных Sr кристаллах КСl после ПД образуются кристаллогидраты SrCl₂·6H₂O, которые вызывают охрупчивание, выпадая по границам рекристаллизованных зерен. Предложены режимы TO, которые предотвращают появление кристаллогидратов, и позволяют сохранить упрочнение и целостность деформированных кристаллов.

Методом осаждения из пара получены нанопорошки бинарных и тройных 2) соединений CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe и ZnSe_xTe_{1-x}, представляющие собой смесь кубической и гексагональной фаз. Предложен метод холодного прессования для получения керамики плотностью 95% рентгеновской плотности. Показано, что при прессовании и отжиге происходит частичный или полный ФП в решетку сфалерита. Предложены режимы компактирования и отжига для материалов разных составов, обеспечивающие получение однородной по составу керамики с кубической структурой. Керамика из нанопорошков AIIBVI может заменить монокристаллы в ряде применений, например, как материал электросопротивлению детекторов, поскольку ПО она сравнима С высокоомными монокристаллами, имеет в 3 раза более высокую механическую твердость, а ее себестоимость в несколько раз меньше.

3) Кристаллы $Cd_{0.96}Zn_{0.04}$ Те были выращены в наземных условиях и в условиях микрогравитации на борту космического аппарата Фотон-4М методом движущегося нагревателя. Показано, что в образцах, полученных в условиях микрогравитации состав по всему слитку более однороднен в сравнении с наземным кристаллом, выпавшие преципитаты теллура в 4-5 меньше, чем в наземных, их концентрация ниже в 3-4 раза, что приводит к повышению светопропускания в ИК диапазоне. Благодаря высокой чистоте, кристаллическому совершенству, высокому электросопротивлению ($10^9 \text{ Om} \cdot \text{сm}$)

выращивание кристаллов CZT на борту космических аппаратов было включено в программу дальнейших исследований для получения материалов детекторов ионизирующих излучений.

4) Разработаны условия выращивания чистых легированных И монокристаллов халькогенидов галлия методом вертикальной зонной плавки. Выращенные из расплава монокристаллы GaSe, легированные серой, образуют непрерывный ряд твердых растворов (TP), имеющих более высокий выход ФЛ, чем GaSe. Легирование GaSe серой позволяет создать У ряд полупроводниковых кристаллов с плавно меняющейся шириной запрещенной зоны для создания гетероструктур.

Разработана технология выращивания методом безградиентной кристаллизации кристаллов GaSe легированных эрбием, позволяющая в 2.5 раза повысить растворимость Er в GaSe, что обеспечивает повышение оптических свойств для применения в нелинейной оптике. Показано, что основными дефектами структуры в кристаллах GaSe:Er являются дефекты упаковки, что связано с наличием политипов в этих кристаллах.

Впервые исследован рост дендритов в кристаллах GaSe, GaTe. Показано, что их рост описывается моделью ограниченной диффузией агрегацией кластеров, вычислена фрактальная размерность Хаусдорфа для этих структур D=1.7.

Впервые выращен крупногабаритный монокристалл гексагонального GaTe и исследовано полиморфное превращение его из гексагональной в моноклинную модификацию.

5) Методом газового транспорта получены однофазные монокристаллы слоистого полупроводника $CrNb_3S_6$, впервые методом рентгеновской дифракции определены параметры кристаллической решетки и методом ВЧ потерь в переменном магнитном поле измерена температура ферромагнитного перехода, $T_c = 115K$.

В ходе выполнения работы были решены задачи, сформулированные в цели данных исследований: были разработаны научно- и технологически обоснованные условия кристаллизации и последующих механических и термических воздействий для управления фазовым составом, микроструктурой и свойствами моно- и поликристаллов ЩГК, AIIBVI, AIIIBVI для дальнейшего практического применения.

Список сокращений и условных обозначений

- ИК инфракрасный
- ЩГК щелочно-галоидные кристаллы
- ПД пластическая деформация
- ПП полиморфное превращение
- ВД высокое давление
- ОВД обработка высоким давлением
- ВЧ высокочастотный
- ПФ полюсная фигура
- ОДА ограниченная диффузией агрегация (кластеров)
- ВЗПД вертикальная зонная плавка под давлением
- АФГИР Американский фонд гражданских исследований и развития
- ОКР опытно-конструкторсие разработки
- НИР научно-исследовательские работы
- КА космический аппарат
- КЦТ или СZТ кадмий-цинк-теллур
- ε-степень деформации, %
- ε' скорость деформации
- *I*_{max} интенсивность дифракционного максимума на рентгенограмме порошка
- *I*_{back} интенсивность фона на рентгенограмме порошка
- угол наклона при съемке полюсных фигур по методу Шульца
- ф угол поворота при съемке полюсных фигур по методу Шульца
- В-Б максимума Вульф-Брэгговский максимум
- КДР картины диффузного рассеяния
- Т_т температура плавления
- T_d- температура деформации кристаллов, прессования нано- или

микропорошков

 τ_y – предел текучести

D, мкм; d, нм- размер зерна

T_{an} – температура отжига

t_{an} – время отжига

α,% – доля рекристаллизованных зерен от общего количества зерен на шлифе

t – время выдержки образца при заданной температуре

Н или HV, МПа – микротвердость по Виккерсу, МПа

2*θ*_t, ° – значение угла дифракционного максимума Вульфа-Брэгга (согласно кристаллографической базе данных)

2*θ*_{ехр}, °– значение угла дифракционного максимума Вульфа-Брэгга (согласно экспериментальным значениям)

b- модуль вектора Бюргерса дислокации

ЛПД – локализация пластической деформации

ПЛС – полосы локализованного сдвига

ИСП-МС – масс-спектрометрия с ионизацией проб в индуктивно-связанной плазме

 $\rho_\infty-$ плотность дислокаций вдали от ПЛС

ОКР –область когерентного рассеяния

D_{HKL} – средний размер кристалла вдоль нормали к плоскости {hkl}

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

 $\alpha_{, \%}$ – объемная доля фазы

 t_d – время прессования нано- или микропорошка

 ρ , г/см³ – плотность материала

ВАХ – вольт-амперная характеристика

 $\Phi\Pi-\varphi$ отолюминесценция

 $\sigma_{0.2}$ – предел текучести при степени пластической деформации 0.2%

σ_в – временное сопротивление (предел прочности)

µ – Холловская подвижность носителей заряда

ρ, Ом·см – удельное электрическое сопротивление

CZT – кристаллы с составами $Cd_{1-x}Zn_xTe$, 0<x<1

МРСА – микрорентгеноспектральный анализ

ППЧ – параметрическое преобразование частоты

КНВ, d₂₂-коэффициент нелинейной восприимчивости

Eg – ширина запрещенной зоны

 $\sqrt{\sigma}$, % – стандартное отклонение, разброс экспериментальных значений

РЗМ – редкоземельные металлы

РЭМ – растровая электронная микроскопия

ИСП-АЭС –атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

 d_{hkl} –межплоскостное расстояние для плоскостей с индексами {hkl}

АСМ – атомно-силовая микроскопия

HIT – твердость наноиндентирования

ЕІТ – модуль Юнга наноиндентирования

W_{plast} – энергия пластической деформации

W_{elast} – энергия упругой деформации

*W*_{total} – общая энергия диссипации

*n*_{IT} –отношение энергии упругой деформации к общей энергии деформации

*h*_{max} – максимальная глубина проникновения индентора

*h*_c – контактная глубина проникновения индентора

*h*_r – остаточная глубина проникновения индентора

S – контактная жесткость материала

А_с – контактная площадь

 ρ_d – плотность дислокаций

ДУ – дефекты упаковки

ДОРЭ (EBSD) – дифракция обратно рассеянных электронов

МП – магнитное поле

ВТСП – высокотемпературная сверхпроводимость

T_c – температура Кюри ферромагнитного перехода

МС – магнитосопротивление

<u>Литература</u>

 Карлов, Н. В. Оптические материалы для СО₂-лазеров / Н. В. Карлов, Е. В. Сисакян // Известия АН СССР, сер. Физическая. - 1980. - Т. 44. № 8. - С. 1631 - 1638.

2. Ерофеев, В. Н. Влияние структурных превращений на механические и оптические свойства ионных кристаллов: дис. д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Ерофеев Вячеслав Николаевич. - Черноголовка. 1992. – 304 с.

Вальковский, С. Н. Влияние примесей на свойства ЩГК / А. В. Горбунов,
 С. Н. Вальковский, В. Н. Ерофеев - Препринт. Черноголовка, 1983. - 33 с.

4. Boyer, L. L. Multiphonon absorption in ionic crystals / L. L. Boyer, J. A. Harrington, M. Hass, H. B. Rosenstock // Phys. Rev. B. – 1975. - V. B11, № 4. - P. 1665 – 1680.

5. Deutsch, T. F. The 10,6 pm absorption of KC1/ T. F. Deutsch // Appl. Phys. Lett. - 1974. - V. 25, № 2. - P. 109- 112.

6. Sorokina, T. Cr²⁺ doped II-VI materials for lasers and nonlinear optics / T. Sorokina // Optical Materials.- 2004. - V. 26. - P. 395-412.

7. Vlasenko, N. A. Near-infrared emitting ZnS:Er and ZnS(Se):Cr TFEL devices / N. A. Vlasenko, Z. L. Denisova, Ya. F. Kononets, L. I. Veligura, Yi. A.Tsyrkunov // Journal of SID (Society for Information Display). - 2004. - V. 12. - P. 179-182.

Luke, L. Middle-infrared electroluminescence of n-type Cr-doped ZnSe crystals
 / L. Luke, V. V. Fedorov, I. Moskalev, A. Gallian, S. V. Mirov // Solid State Lasers
 XV: Technology and Devices. Proc. of SPIE. - 2006. - V. 6100. - P. 6100Y-1-8.

9. Kasyan, V. A. Development of AII-BVI Semicomductors doped with Cr for IR Laser application / V. A. Kasyan, R. Z. Shneck, Z. M. Dashevsky, S. R. Rotman // Phys. Stat. Sol. (b). - 2002. - V. 229. - P. 395-397.

10. Roy, U. N. Growth and characterization of detector-grade CdMnTe by the vertical Bridgman technique / U. N. Roy, O. K. Okobian, G. S. Camarda, Y. Cui, R. Gul, A. Hossain, G. Yang, S. U. Egarievwe, R. B. James // AIP Advances. - 2018. - V. 8. - P. 105012-1-6.

11. Egarievwe, S. U. Post-growth annealing of Bridgman-grown CdZnTe and CdMnTe crystals for room-temperature nuclear radiation detectors / S. U. Egarievwe, G.Yang, A. A. Egarievwe, I. O. Okwechime, J. Gray, Z. M. Hales, A. Hossain, G. S. Camarda, A. E. Bolotnikov, R. B. James // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. -2015. - V. 784. - P. 51–55.

Roy, U. N. Evaluation of CdZnTeSe as a high quality gamma-ray spectroscopic material with better compositional homogeneity and reduced defects / U. N. Roy, G. S. Camarda, Y. Cui, R. Gul, G.Yang, J. Zazvorka, V. Dedic, J. Franc, R. B. James // Scientific Reports. - 2019. - V. 9. –0 P. 7303-1-7.

13. Gupta, V. P. Opto-electronic properties of gallium chalcogenides / V. P. Gupta,
V. K. Srivastava // J. Phys. Chem. Solids. - 1981. - V.42. - P. 1071-1077.

14. Madatov, R. S. Effect of gamma irradiation on the electrical conductivity of the layered compound GaS / R. S. Madatov, A. I. Najafov, T. B.Tagiev, A. R. Mobili // Inorg. Mater. - 2008. - V. 44. - P. 100-103.

15. Molloy, J. F. Absorption anisotropy in sulfur doped gallium selenide crystals studied by THz-TDS / J. F. Molloy, M. Naftaly, Yu. Andreev, K. Kokh, G. Lanskii, V. A. Svetlichnyi // Optical Materials Express. - 2014. - V. 4, № 11. - P. 2451-2459.

16. Kokh, K. A. Growth of GaSe and GaS single crystals / K. A. Kokh, Yu. M. Andreev, V. V. Svetlichnyi, G. V. Lanskii, A. E. Kokh // Cryst. Res. Technol. - 2011.
- V.46, № 4. - P. 327-330.

17. Atuchin, V. V. Optimal doping of GaSe with isovalent elements / V. V. Atuchin, Yu. M. Andreev, K. A. Kokh, G. V. Lanskii, A. V. Shaiduko, T. I. Izaak, V. A. Svetlichnyi // Nonlinear Optics and Applications VII., Proc. of SPIE. - 2013. - V. 8772. - P. 87721Q1-9.

Feng, Z-S. GaSe:Er³⁺ crystals for SHG in the infrared spectral range / Z-S. Feng,
 J. Guo, J-J. Xie, L-M. Zhang, J-Y. Gao, Yu. M. Andreev, T. I. Izaak, K. A. Kokh, G.
 V. Lanskii, A. V. Shaiduko, A. V. Shabalina, V. A. Svetlichnyi // Optic
 Communications. - 2014. - V. 318. - P. 205-211.

19. Guo, J. Doped GaSe crystals for laser frequency conversion / J. Guo, J-J. Xie, D-J. Li, G-L.Yang, F. Chen, C-R. Wang, L-M. Zang, Yu. M. Andreev, K. A. Kokh,

G. V. Lanskii, V. A. Svetlichnyi // Light: Science & Applications. - 2015. - V. 4. - P. e362, 1-12.

Del Pozo-Zamudio, O. Optical properties of two-dimensional gallium chalcogenide films / O. Del Pozo-Zamudio, S. Schwarz, M. Sich, I. A. Akimov, M. Bayer, R. Schofield, E. A. Chekhovich, B. J. Robinson, N. D. Kay, O. V. Kolosov, A. I. Dmitriev, G. V. Lashkarev, D. N. Borisenko, N. N. Kolesnikov, A. I. Tartakovskii // 2D Materials. - 2015. - No. 2. - P. 035010 (1-9).

Stepanow, A.W. Uber den Mechanismus der plastischen Deformation / A.W.
 Stepanow // Zeitschrift fur Physik. - 1933. - V. 81, No. 7-8. - P. 560-564.

22. Смирнов, Б. И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов / Б.И. Смирнов. - Ленинград: Наука, 1981. - 234 с.

Pratt, P. L. Dislocation mobility in ionic crystals / P. L. Pratt, R. P. Harrison, C.
W. A. Newey // Disc. Farad. Society. - 1964. - V. 38. - P. 211-217.

24. Davidge, R. W. Plastic deformation and work hardening in NaCl / R. W. Davidge, P. L. Pratt // Phys. Stat. Sol. (a). - 1964. - V. 6. - P. 759-776.

25. Haasen, P. Dislocation and the plasticity of ionic crystals / P. Haasen // Mater. Sci. and Techn. - 1985. - V. 1. - P. 1013-1023.

26. Strunk, W. Investigation of cross-slip events in NaCl crystals by transmission electron microscopy / W. Strunk // Phys. Stat. Sol. (a). - 1975. - V. 28. - P. 119-127.

27. Becher, P. F. Strengthening effects in press forged KCl / P. F. Becher, R. Rice// J. Appl. Phys. - 1973. - V. 44. - P. 2915-2917.

28. Kingery, W. D. Plausible concepts necessary and sufficient for interpretation of ceramic grain-boundary phenomena / W. D. Kingery // J. Amer. Ceram. Soc. - 1974.
- V. 57, No. 1. - P. 1-8.

Урусовская, А. А. Деформация кристаллов NaCl в условиях совместного воздействия магнитного и электрического полей / А. А.Урусовская, В. И. Альшиц, Н. Н. Беккауер, А. Е. Смирнов // ФТТ. - 2000. - Т. 42, №2. - С. 267-269.
 Альшиц, В. И. Деформация кристаллов LiF в постоянном магнитном поле / В. И. Альшиц, А. А. Урусовская, А. Е. Смирнов, Н. Н. Беккауер // ФТТ. - 2000. - Т. 42, № 2. - С. 270-272.
31. Копецкий, Ч. В. Структура и свойства кристаллов NaCl, деформируемых в условиях динамической рекристаллизации / Ч. В. Копецкий, Н. М. Надгорная,
Э. М. Надгорный // ФТТ. - 1982. - Т. 24, № 3. - С. 757-764.

32. Guillope, M. Dynamic recrystallization during creep of single crystalline halite / M. Guillope, J. P. Poirier // J. of Geoph. Res. - 1979. - V. 84, No. B10. - P. 5557-5567.

33. Koepke, B. G. Room-temperature grain growth in potassium chloride / B. G. Koepke, R. H. Anderson, E. G. Bernal // J. Appl. Phys. - 1974. - V. 45, No. 2. - P. 969-970.

34. Смирнов, Б. И. Образование больших разориентаций при ползучести кристаллов LiF / Б. И. Смирнов, В. В. Шпейзман, С. А. Иванов, К. В. Мальчуженко, Р. С. Чуднова // ФТТ. - 1978. - Т. 20, № 12. - С. 3730-3731.

35. Вальковский, С. Н. Влияние старения на рекристаллизацию и механические свойства поликристаллов NaCl, получаемых горячей деформацией / С. Н. Вальковский, М. Ф. Имаев // ФТТ. - 1982. - Т. 24, № 1. - С. 3229-3232.

36. Лившиц, Л. Д. О мартенситном характере перехода в КСl при высоком давлении / Л. Д. Лившиц, Ю. Н. Рябинин, Л. В. Ларионов, А. С. Зверев // ЖЭТФ. - 1973. - Т. 55, №4. - С. 1173-1185.

37. Лаухин, В. И. Фазовое превращение в КС1 под давлением при низких температурах / В. И. Лаухин, А. Г. Рабинькин, Э. И. Эстрин // ЖЭТФ. - 1973. - Т. 63, № 3. - С. 2273-2276.

 Hamaya, A. Kinetics of pressure-induced phase transformation in KCl at room temperature / A. Hamaya, S. Akimoto // High Temp- High Press. - 1981. - V. 13. - P. 347-358.

39. Вальковский, С. Н. Структурные превращения в кристаллах КСl, обусловленные фазовым переходом при высоком давлении / С. Н. Вальковский, В. Н. Ерофеев, Г. И. Пересада, Е. Г. Понятовский // ФТТ. - 1992. - Т. 34, № 2. - С. 360-364.

40. Балякин, С. Н. Влияние обратимого фазового перехода на микроструктуру и механические свойства кристаллов KCl-KBr / C. H. Балякин, В. Н. Ерофеев, Г. И. Пересада // ФТТ. - 1992. - Т. 34, № 7. - С. 2063-2068.

41. Roy, U. N. Characterization of large-volume Frisch grid detector fabricated from as grown CdZnTeSe / U. N. Roy, G. S. Camarda, Y. Cui, R. B. James // Appl. Phys. Lett. - 2019. - V. 115. - P. 242102-242106.

42. Kim, E. Detector performance and defect densities in CdZnTe after two-step annealing / E. Kim, Y. Kim, A. E. Bolotnikov, R. B. James, K. Kim // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. - 2019. – V. A 923. - P. 51–54.

43. Lorenz, M. R. High-purity CdTe by sealed ingot zone refining / M. R. Lorenz,
R. E. Halsted // J. Electrochem. Soc. - 1963. - V. 110, N 4. - P. 343-344.

44. Mullin, J. B. The melt-growth and characterization of cadmium telluride / J. B.Mullin, B. W. Sranghan // Rev. Phys. Appl. - 1977. - V. 12, N 2. - P. 105-115.

45. Атрощенко, Л. В. Особенности структуры монокристаллов Zn_xCd_{1-x}S, выращенных из расплава под давлением инертного газа / Л. В. Атрощенко, Φ. И. Брянцев, Л. А. Саркисов, Л. А. Сысоев // Изв. АН СССР. Неорган. матер. - 1972. - Т. 8, № 6. - С. 1147-1149.

46. Ficher, A. G. Techniques for melt growth of luminescent semiconductor crystals under pressure / A. G. Ficher // J. Electrochem. Soc. - 1970. - V. 117, N 2. - P. 41-47.

47. Fiederle, M. Characterization of CdTe crystals grown by the vertical Bridgman method / M. Fiederle, A. Fauler, V. Babentsov, J. Franc, J. Konrath, M. Webel, J. Ludwig, K. W. Benz // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. - 2003.
- V. 509. - P. 70 – 75.

48. Kikuma, I. Melt growth of ZnSe crystals under argon pressure / I. Kikuma, M. Furucoshi // J. Cryst. Growth. - 1977. - V. 41, No. 1. - P. 103-108.

49. Holton, M. C. Synthesis and melt growth of doped ZnSe crystals / M. C. Holton, P. K. Watts., R. D. Stinedurf // J. Cryst. Growth. - 1969. - V. 6, No. 1. - P. 97-103.

50. Kolesnikov, N. N. HPVB and HPVZM shaped growth of CdZnTe, CdSe, and ZnSe crystals / N. N. Kolesnikov, V. V. Kveder, R. B. James, D. N. Borisenko, M. P. Kulakov // X-Ray and Gamma-Ray Detectors and Applications., Proc. of SPIE. - 2002. - V. 4784. - P. 93–104.

51. Chen, H. Characterization of Traveling Heater Method (THM) grown $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ Crystals / H. Chen, S. A. Awadalla, J. Mackenzie, R. Redden, G. Bindley, A. E. Bolotnikov, G. S. Camarda, G. Carini, R. B. James // IEEE Trans. Nucl. Sci. - 2007. - V. 54, No. 4. - P. 811–816.

52. Кулаков, М. П. О стехиометрии кристаллов селенида цинка, получаемых из расплава / М. П. Кулаков, А. В. Фадеев // Изв. АН СССР. Неорган. матер. - 1981. - Т. 17, № 9. - С. 1565-1570.

53. Washiyama, M. Solution growth of ZnS, ZnSe, CdS and their mixed compounds using tellurium as a solvent / M. Washiyama, K. Sato, M. Aoki // Jap. J. Appl. Phys. 1979. - V. 18, N 5. - P. 869-872.

54. Aoki, M. Solution growth of II-VI compounds / M. Aoki, M. Washiyama, H. Nakamura, K. Sakamoto // Jap. J. Appl. Phys. - 1982. – V. 21, N 1. - P. 11-17.

So, U. N. Growth of CdZnTe crystals by traveling heater method / U. N. Roy,A. Burger, R. B. James // J. Cryst. Growth. - 2013. - V. 379. - P. 57-62.

56. Chen, H. Characterization of large cadmium zinc telluride crystals grown by traveling heater method / H. Chen, S. A. Awadalla, K. Iniewski, P. H. Lu, F. Harris, J. Mackenzie, T. Hasanen, W. Chen, R. Redden, G. Bindley, I. Kuvvetli, C. Budtz-Jørgensen, P. Luke, M. Amman, J. S. Lee, A. E. Bolotnikov, G. S. Camarda, Y. Cui, A. Hossain, R. B. James // J. of Appl. Phys. - 2008. - V. 103. - P. 014903-1-5.

57. Shiraki, H. THM growth and characterization of 100 mm diameter CdTe single crystals / H. Shiraki, M. Funaki, Y. Ando, A.Tachibana, S. Kominami, R. Ohono // IEEE Trans. Nucl. Sci. - 2009. - V. 56, N 4. - P. 1717-1723.

58. Wang, Y. Growth and structure of CdZnTe crystalfrom Te solution with THM technique under static magnetic field / Y. Wang, K. Kudo, Y. Inatomi, R. Ji, T. Motegi // Journal of Crystal Growth. - 2005. - V. 275, N 1-2. - P. 1551–1556.

59. Kaldis, E. Nucleation and growth of single crystals by chemical transport / E. Kaldis // J. Phys. Chem. Solids. - 1965. - V. 26, No. 12. - P. 1702-1705.

60. Кузнецов, Б. А. Выращивание цилиндрических монокристаллов халькогенидов свинца и кадмия из паровой фазы / Б. А. Кузнецов // Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Материалы симпозиума: Новосибирск. - 1975. - Ч. 2. - С. 309-312.

61. Bryant, W. A. The fundamentals of chemical vapour deposition / W. A. Bryant // J. Mater. Sci. - 1977. - V. 12, N 7. - P. 1285-1306.

62. Cockayne, B. Metalloorganic chemical vapour deposition of wide band gap II-VI compounds / B. Cockayne, P. J. Wright // J. Cryst. Growth. - 1984. - V. 68, No. 1.
- P. 223-230.

63. Ballentyne, D. W. G. Kinetics of the vapor-phase growth of II-VI compounds in a sealed tube / D. W. G. Ballentyne, S. Wethwatana, E. A. D. White // J. Cryst. Growth. - 1970. - V. 7, No. 1. - P. 79-92.

64. Sankara, N. On the thermal and optical properties of ZnSe and doped ZnSe crystals grown by PVT / N. Sankara, K. Ramachandran // J. Cryst. Growth. 2003. - V. 247. - P. 157–165.

65. Hartmann, H. Wide-gap II-VI compounds as electronic materials / H. Hartmann,R. Mach, B. Selle // Current topics in material science. 1982. - V. 9. - P. 401-414.

Kolesnikov, N. N. Growth of CdTe nanocrystals by vapor deposition method /
N. N. Kolesnikov, V. V. Kveder, R. B. James, D. N. Borisenko, M. P. Kulakov //
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. - 2004. - V. 527. - P. 73-75.

67. Singh, N. B. Growth and Characterization of gallium selenide crystals for farinfrared conversion applications / N. B. Singh, T. Henningsen, V. Balakrishna, D. R. Suhre, N. Fernelius // J. Cryst. Growth. - 1996. - V. 163. - P. 398-402.

68. Ueno, K. Investigation of the growth mechanism of the layered semiconductor GaSe / K. Ueno, N. Takeda, K. Sasaki, A. Koma // Appl. Surf. Sci. - 1997. - V. 113/114. - P. 38 – 42.

69. Tatsuyama, C. Substrate orientation dependence of the growth of GaSe thin films on GaAs / C. Tatsuyama, H. Nishiwaki, K. Asai, K. K. Lim, T. Tambo, H. Uebo // Appl. Surface Science. - 1997. - V. 117/118. - P. 523-529.

70. Amimer, K. Stress relaxation at forming GaSe-Si(111) interfaces / K. Amimer,
M. Eddrief, C. A. Sehbenne // J. Cryst. Growth. - 2000. - V. 217. - P. 371-377.

71. Budiman, M. Epitaxial growth and characterization of GaS_xSe_{1-x} layered compound semiconductor by molecular beam epitaxy / M. Budiman, T. Akamoto, A.Yamada, M. Konagai // Appl. Surface Science - 1997. - V. 117/118. - P. 518-522.

72. Zhou, X. Strong second harmonic generation in atomic layered GaSe / X. Zhou, J. Cheng, Y. Zhou, T. Cao, H. Hong, Z. Liao, S.Wu, H. Peng, K. Liu, D.Yu // J. Am.

Chem. Soc. - 2015. - V. 137. - P. 7994–7997.

73. Lee, Sh-H. Fabrication and Optical Property of GaSe Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition / Sh-H. Lee, Yu-K. Hsu, H-Ch. Hsu, Ch-Sh. Chang, W-F. Hsieh // Jpn. J. Appl. Phys. - 2003. - V. 42. - P. 5217–5221.

74. Guo, J. GaSe damage threshold under IR pulse pumping / J. Guo, J.-J. Xie, L.-M. Zhang, F. Chen, K. Jiang, S. V. Alexeev, Y. M. Andreev, K. A. Kokh, G. V. Lanskii, V. F. Losev, D. M. Lubenko, A. V. Shaiduko, V. A. Svetlichnyi // XIX International Symposium on High-Power Laser Systems and Applications. Proc. of SPIE. - 2012. - V. 8677. - P. 86771E1-E8.

75. Das, S. Modified GaSe crystal as parametric frequency converter / S. Das, C. Ghosh, O. G.Voevodina, Y. M. Andreev, S. Y. Sarkisov // Appl. Phys. B: Lasers and Optics. - 2006. - V. 82. - P. 43–46.

76. Ho, C. H. Structural and luminescent property of gallium chalcogenides $GaSe_{1-x}S_x$ layered compounds / C. H. Ho, S. T. Wang, Y. S. Huang, K. K.Tiong // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. - 2009. - V. 20. - P. S207–S210.

77. Reshmi, P. M. Structural, electrical and mechanical properties of GaTe for radiation detector applications / P. M. Reshmi, A. G. Kunjomana, K. A. Chandrasekharan, M. Meena, C. K. Mahadevan // International Journal of Soft Computing and Engineering (IJSCE). - 2011. - V. 1, No. 5. - P. 228-232.

78. Yu, G. Flexible photodetectors with singlecrystalline GaTe nanowires / G. Yu, Z. Liu, X. Xie, X. Ouyang, G. Shen // J. Mater. Chem. C. - 2014. - V. 2. - P. 6104.

79. Wang, Z. High-performance flexible photodetectors based on GaTe nanosheets / Z. Wang, M. Safdar, M. Mirza, K. Xu, Q.Wang, Y. Huang, F. Wang, X. Zhan., J. He // Nanoscale. - 2015. - V. 7. - P7252-7256.

80. Zhao, Q. Thickness-induced structural phase transformation of layered gallium telluride / Q. Zhao, T. Wang, Y. Miao, F. Ma, Y. Xie, X. Ma, et. al. // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2016. - V. 18. - P. 18719-18726.

81. Mandal, K. C. Characterization of Gallium Telluride Crystals Grown from Graphite Crucible / K. C. Mandal, T. Hayes, P. G. Muzykov, R. Krishna, S. Das, T.S. Sudarshan, Sh. Ma // Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XII. Proc. of SPIE. - 2010. - V. 7805. - P. 78050Q1-Q10.

82. Balitskii, O. A. Surface properties of GaTe single crystals / O. A. Balitskii, B. Jaeckel, W. Jaegermann // Physics Letters A. - 2008. - V. 372. - P. 3303–3306.

83. Cai, H. Layer Structured Gallium Chalcogenides: Controlled Synthesis and Emerging Properties // Ph. D. dissertation/ Hui Cai. - Arizona State University. USA, 2018. - 117p.

84. Vega, J. J. F. Bandgap Engineering of Gallium Telluride// Ph. D. dissertation. Materials Science and Engineering/ Jose Javier Fonseca Vega. - University of California. Berkeley, 2017. - 100p.

85. Tonndorf, P. Single-photon emitters in GaSe / P. Tonndorf, S. Schwarz, J. Kern,
I. Niehues, O. Del Pozo-Zamudio, A. I. Dmitriev, A. P. Bakhtinov, D. N. Borisenko,
N. N. Kolesnikov, A. I. Tartakovskii, S. M. de Vasconcellos, R. Bratschitsch // 2D
Materials. - 2017. - V. 4. - P. 021010-1 –6.

86. Panfilov, P. Fracture of single crystals having layered morphology / P. Panfilov,A. Titov // Int. J. Fract. - 2004. - V. 128. - P. 153–157.

87. Chitara, B. Elastic properties and breaking strengths of GaS, GaSe and GaTe nanosheets / B. Chitara, A. Ya'akobovitz // Nanoscale. - 2018. - V. 10. - P. 13022–13027.

88. Borisenko, E. B. Role of Aging in Recrystallization of Alkali Halide Crystals Undergone Deformation or Reversible Polymorphic Transition / E. B. Borisenko, B. A. Gnesin // The 1st Joint International Conference on Recrystallization and Grain Growth: Proceedings of REX&GG-1 (Aug. 27-31 2001) / Aachen, Germany.– 2001.
V. 1 and 2. - P. 1391-1396.

89. Borisenko, E. B. The Effect of Humidity on Recrystallization and Aging of Plastically Deformed Alkali Halide Crystals / E. B. Borisenko, B. A. Gnesin / Materials Science Forum, The 2nd Joint International Conference on Recrystallization and Grain Growth: Proceedings of ReX&GG-2, SF2M (Aug 30-Sep 03 2004) / Annecy, France – 2004. V. 467-470. Part 1-2. - P. 567-572.

90. Колесников, Н. Н. Объемный материал СdTe, полученный холодным компактированием нанокристаллического порошка / Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, В. В. Кведер, В. К. Гартман, Б. А. Гнесин, R. B. James // 8-й Международный симпозиум Ordering in Metals and Alloys-2005: Сб. Материалов OMA-2005 (12-16 сентября 2005) Сочи. - 2005. - Т.1. - С. 43-46.

91. Borisenko, E. B. Nanopowder Technology for Fabrication of Wide-Gap Bulk Semiconductors / E. B. Borisenko // Fall Technical Conference 2006, Global Advances in Materials and Process Engineering: Proceedings of SAMPE Fall Meeting 2006 (Nov 6-9 2006) Dallas, TX, USA – 2006. – CD.

92. Колесников, Н. Н. Перспективные керамические материалы из нанопорошков широкозонных полупроводников для создания детекторов ионизирующих излучений / Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, В. К. Гартман, А. В. Тимонина // "Инновационные технологии и системы": Материалы международного форума (26-30 сентября 2006) Минск, Беларусь. – 2006. - С. 147-148.

93. Колесников, Н. Н. Ceramic Materials Fabricated from Cd_{1-x}Zn_xTe Nanopowders / Колесников Н. Н., Борисенко Е. Б., Борисенко Д. Н., Кведер В. В., Гартман В. К., Тимонина А. В. // Первая международная конференция Деформация и разрушение материалов: Материалы DFMN-2006 (ноябрь 2006) Москва, Россия. - 2006. - Т. 1. - С. 394-395.

94. Колесников, Н. Н. Фазовый переход вюртцит-сфалерит при холодном прессовании порошков СdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe / Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, В. В. Кведер, В. К. Гартман, А. В. Тимонина, Б. А. Гнесин // Четвертая Международная конференция "Фазовые превращения и прочность кристаллов": Сб. материалов ФППК-2006 (4-6 сентября 2006) Черноголовка, Россия. –2006. - С. 158-159.

95. Колесников, Н. Н. Влияние условий деформации и отжига на микроструктуру керамики Cd_{1-x}Zn_xTe, изготовленной из нанопорошка / Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, В. В. Кведер, А. В. Тимонина, Б. А. Гнесин // XVII Петербургские чтения по проблемам прочности: Сб. материалов (10-12 апреля 2007) С.- Петербург, Россия. - 2007. - Часть 2. - С. 84-86.

96. Колесников, Н. Н. Влияние условий роста на совершенство кристаллов GaSe, полученных их расплав / Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, С. И. Божко, А. В. Тимонина, В. К. Гартман // 10й Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов ODPO-2007»: Труды 10-го международного симпозиума ODPO-2007 (12-17 сентября 2007) Ростов-на-Дону – п. Лоо, Россия. - 2007. - С. 81-83.

97. Kolesnikov, N. N. The effect of annealing on microstructure and phase composition of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ceramic material made of nanopowder / N. N. Kolesnikov, E. B. Borisenko, V. V. Kveder, D. N. Borisenko, A. V. Timonina, A. S. Lysikov // The 2nd International Conference "Deformation and fracture of materials and nanomaterials – DFMN-2007": Abstracts of DFMN-2007 (November 2007) Moscow, Russia. – 2007. - P. 233.

98. Фоменко, Л. С. Микромеханические свойства керамики CdTe / Л. С. Фоменко, С. В. Лубенец, Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко // Вторая Международная конференция Наноразмерные системы. Строение-свойстватехнологии: Сб. трудов. (2007) Киев, Украина: – 2007. - С. 3.

99. Колесников, Н. Н. Получение и применение наноматериалов на основе халькогенидов металлов / Н. Н. Колесников, В. В. Кведер, Д. Н. Борисенко,

Е. Б. Борисенко, А. В. Тимонина // 5й Российско-Японский семинар
"Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и наноэлектроники ": Сб. трудов (2007) Саратов, Россия. – 2007. - Т.
2. - С. 320-323.

100. Kolesnikov, N. N. Recrystallization in ceramic material fabricated from $Cd_{1-x}Zn_xTe / N$. N. Kolesnikov, E. B. Borisenko, D. N. Borisenko, V. V. Kveder, R. B. James// X-ray and Gamma-Ray Detectors. SPIE: Proc. SPIE (Aug 27-29 2007) San-Diego, CA. – 2007. - V. 6706. - P. 6706-1B.

101. Колесников, Н. Н. Формирование фрактальных структур в кристаллах GaSe, выращенных из расплава / Н. Н. Колесников, Д. Н. Борисенко, Е. Б. Борисенко, А. В. Тимонина, С. И. Божко // V Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» :Тез. докл. ФППК-2008 (сентябрь 2008) Черноголовка, Россия. – 2008. - С. 141-142.

102. Колесников, Н. Н. Наноразмерные структурные дефекты в деформированных кристаллах ZnSe / Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, А. В. Тимонина, Д. Н. Борисенко, С.И. Божко // XLVII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» : Сб. Материалов (2008) Н. Новгород, Россия. – 2008. - Ч. 2. С. 142-145.

103. Колесников, Н. Н. Технология получения кристаллов и наноматериалов на основе халькогенидов металлов / Колесников Н. Н., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б., Тимонина А. В., Кведер В. В. // VII международная научная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов»: Сб. трудов. (2009) Волгоград, Россия: – 2009. - С. 241.

104. Borisenko, E. B. Mechanical properties and microstructure of ceramic materials made of CdTe and CdZnTe nanocrystalline powders / E. B. Borisenko, N. N. Kolesnikov, D. N. Borisenko, B. A. Gnesin, V. V. Kveder // 15th International conference on the strength of materials ICSMA15: Book of Abstracts (Aug 16-21 2009) Dresden, Germany. – 2009. - P. 164.

105. Kolesnikov, N. N. Fabrication and properties of lead telluride ceramics / N. N. Kolesnikov, E. B. Borisenko, D. N. Borisenko, A. V. Timonina, S. A. Shevchenko // III International Conference "Deformation and Fracture of Materials and Nanomaterials" : Book of Abstracts (Oct 12-15 2009) Moscow, Russia. – 2009. - P. 21.

106. Борисенко, Е. Б. Влияние термообработки на механические и электрические свойства прессованной керамики теллурида свинца / Е. Б. Борисенко, Н. Н. Колесников, С. А. Шевченко, А. В. Тимонина, Д. Н. Борисенко, Б. А. Гнесин // XIX Петербургские чтения по проблемам прочности: Сб. материалов (13-15 апреля 2010) С-Петербург, Россия. – 2010. - С. 290.

107. Борисенко Е. Б. Микротвердость и дислокации в слоистом кристалле GaSe / Е. Б. Борисенко, Н. Н. Колесников, Д. Н. Борисенко, С. И. Божко, И. А. Смирнова // VI Международная конференция Фазовые превращения и прочность кристаллов, 2010г., Черноголовка, Россия: Сб. материалов ФППК-2010. – 2010. - С. 206.

108. Колесников, Н. Н. Влияние условий прессования и отжига на микроструктуру, микротвердость и электрические свойства поликристаллической керамики PbTe / H. H. Колесников, Е. Б. Борисенко, С. А. Шевченко, А. В. Тимонина, Д. Н. Борисенко, Б. А. Гнесин // VIII международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов»: Сб. трудов (2011) Алматы, Казахстан. - 2011. - С. 413-420.

109. Борисенко, Е. Б. Полиморфные превращения в керамическом материале на основе нанопорошка ZnSe / Е. Б. Борисенко, Н. Н. Колесников, А. В. Тимонина, Д. Н. Борисенко, И. И. Зверькова // 51-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности»: Сб. Материалов (2011) Харьков, Украина. – 2011. - С. 132.

110. Колесников, Н. Н. Структурные дефекты в гексагональных кристаллах монотеллурида галлия, выращенных из расплава / Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, А. В. Тимонина // VII Международная

конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» : Сб. трудов ФППК-2012 (29 октября-02 ноября 2012) Черноголовка, Россия. - 2012. - С. 180.

111. Борисенко, Е. Б. Получение и свойства нового керамического материала ZnSe(Te) / Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, Н. Н. Колесников, В. К. Гартман, А. Н. Терещенко, И. И. Зверькова, А. В. Тимонина // XX Петербургские чтения по проблемам прочности: Сб. трудов (9-12 апреля 2012) Санкт-Петербург, Россия. – 2012. - Ч. 1. - С. 248-250.

112. Borisenko, E. B. Ceramic material ZnSe(Te) fabricated by nanopowder technology. Farication, phase transformations and photoluminescence / E. B. Borisenko, N. N. Kolesnikov, D. N. Borisenko, I. I. Zverkova, A. N. Tereshchenko, A.V. Timonina // 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy: Book of Abstracts (Aug 11-17 2013) Warsaw, Poland. – 2013. - P. 474-475.

113. Kolesnikov, N. N. Structure and microhardness of layered crystals of semiconductor compounds / N. N. Kolesnikov, E. B. Borisenko, S. I. Bozhko, A.V. Timonina // Пятая международная конференция "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов": Тез. докл. ДФМН-2013 (26-29 ноября 2013) Москва, Россия.– 2013. - С. 514-515.

114. Колесников, Н. Н. Нанопорошки и керамические материалы ZnSe(Te) / Н. Н. Колесников, Д. Н. Борисенко, Е. Б. Борисенко, В. К. Гартман, А. Н.Терещенко, А. В. Тимонина, И. И.Зверькова, И. Б. Гнесин // Х Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» : Сб. тезисов (2013) Алматы, Казахстан. – 2013. - С. 23.

115. Колесников, Н. Н. Монокристаллы и керамические материалы СZT / Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, А. В. Тимонина, В. К. Гартман // XI Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и

наноматериалов»: Сб. трудов. под ред. Кожитова Л. В. (13-14 мая 2014) Курск, Россия – 2014. - С. 200-204.

116. Колесников, Н. Н. Фазовые превращения при выращивании кристаллов CrNb₃S₆ методом газового транспорта / Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, В. К. Гартман, Д. В. Матвеев // 8я Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» : Сб. трудов (27-31 октября 2014) Черноголовка, Россия. – 2014. - С. 137.

117. Borisenko, E. B. Melt grown layered semiconductors / E. B. Borisenko, N.
N. Kolesnikov, D. N. Borisenko, A. V.Timonina, S. I. Bozhko // Collaborative
Conference on Crystal Growth (3CG) : Book of Abstracts 3CG (November 4-7
2014) Phuket, Thailand. - 2014. - P. 40.

118. Borisenko, E. B. Crystal Growth of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ by the Traveling Heater Method in Microgravity on Board of Fotom-M4 spacecraft / E. B. Borisenko, N. N. Kolesnikov, A. S. Senchenkov, M. Fiederle // Fifth European conference on crystal growth: Book of Abstracts ECCG-5 (September 9-11 2015) Bologna, Italy. – 2015. - P. 186.

119. Kolesnikov, N. N. Compared characteristics of CZT ceramics and melt grown bulk materials / N. N. Kolesnikov, E. B. Borisenko, D. N. Borisenko, V. K. Gartman, A. V. Timonina, A. N. Tereshchenko // XII International science conference «Advanced technologies, equipment and analytical systems for

materials and nano-materials»: Proceedings (May 20-23, 2015) Almaty,

Kazakhstan. - 2015. - Part I. - P. 253-258.

120. Kolesnikov, N. N. Structural, mechanical, and photoluminescent properties of layered semiconductor crystals: Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , and $GaSe_{1-x}S_x / N$. N. Kolesnikov, E. B. Borisenko, D. N. Borisenko, A. N. Tereshchenko, A. V. Timonina // The 5th International Conference «Deformation and fracture of materials and nanomaterials»: Proceedings of DFMN-2015 (Nov 10-13 2015) Moscow, Russia. – 2015. - P. 334-335.

121. Колесников, Н. Н. Синтез и рост из расплава кристаллов $GaSe_{1-x}S_x(x = 0-1)$. Фазовый состав и свойства / Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, Д. Н.

Борисенко, А. Н. Терещенко, А. В. Тимонина // LVII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» : Сб. трудов (24–27 мая 2016) Севастополь, Россия. – 2016. - С. 52-53.

122. Колесников, Н. Н. Влияние термообработки на микроструктуру, электрические и механические свойства керамики теллурида свинца / Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, С. А. Шевченко, А. В. Тимонина, Д. Н. Борисенко // LVII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности»: Сб. трудов (24–27 мая 2016) Севастополь, Россия. – 2016. - С. 53-54.

123. Borisenko, E. B. Structural and magnetic ordering of $CrNb_3S_6$ single crystals grown by gas transport method / E. B. Borisenko, V. A. Berezin, V. K. Gartman, D. V. Matveev, O. F. Shakhlevich, N. N. Kolesnikov // XV International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials: Book of abstracts of IIB-2016 (23-27 May 2016) Moscow, Russia. – 2016. - P. 96.

124. Колесников, Н. Н. Трубки сульфида цинка, армированные углеродными нановолокнами, полученные по методу химического осаждения из пара / Н. Н. Колесников, Д. Н. Борисенко, Е. Б. Борисенко, А. В. Тимонина // XIII Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов»: Сб. трудов (24-26 мая 2016) Курск, Россия. – 2016. - Т. 2. - С. 143-147.

125. Borisenko, E. B. Precipitation and dissolution in melt-grown GaSe crystals doped with sulfur or rare-earth metals / E. B. Borisenko, N. N. Kolesnikov, D. N. Borisenko, A. N. Tereshchenko, A. V. Timonina // Diffusion Fundamentals: Book of abstracts DF-2017 (July 3-7 2017), Moscow, Russia. – 2017. - P.89-90.

126. Kolesnikov, N. Crystal growth and structure of pure and doped AIIIBVI layered semiconductors / N. Kolesnikov, D. Borisenko, A. Timonina, V. Nikolaichik, A. Tereshchenko, E. Borisenko // 6th European Conference on Crystal Growth ECCG-6: Book of abstracts (Sept 16 – 20 2018) Varna, Bulgaria. - 2018.
- P. S02P01.

127. Борисенко, Е. Б. Фазовые превращения и дефекты структуры в кристаллах GaSe:Er выращенных из расплава / Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, Н. Н. Колесников, А. Н.Терещенко, А. В. Тимонина // Х Международная конференция Фазовые превращения и прочность кристаллов ФППК-2018: Сб. тезисов (29 октября-2 ноября 2018) Черноголовка, Россия. – 2018. - С. 68.

128. Borisenko, E. B. Melt Grown Semiconductor Compounds for Laser and Non-Linear Optics / E. B. Borisenko, N. N. Kolesnikov, D. N. Borisenko, A. V. Timonina // EMN&3CG, EMN Meeting on Photonics and Collaborative Conference on Crystal Growth: Book of abstracts (Sept 9-13 2019) Milan, Italy. – 2019. - P. 47-48.

129. Borisenko, E. Micro- and nanohardness of gallium sulfide crystals / E. Borisenko, D. Borisenko, I. Bdikin, A.Timonina, B. Singh, N. Kolesnikov // 2nd International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering: Book of abstracts (July 9-12 2019) University of Aveiro, Portugal. – 2019. - P. 123.

130. Borisenko, E. Micro- and nanoindentation of gallium chalcogenide melt grown crystals / E. Borisenko, D. Borisenko, I. Bdikin, A. Timonina, B. Singh, N. Kolesnikov // VIII международная конференция "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов": Сб. Тезисов DFMN 2019 (19-22 ноября 2019) Москва, Россия. – 2019. - С 15-16.

131. Борисенко, Е. Б. Статическая рекристаллизация кристаллов КС1 деформированных при повышенных температурах / Е. Б. Борисенко, Б. А. Гнесин, О. О. Лиханова, И. Б. Савченко // ФТТ. - 1995. - Т. 37, № 7. - С. 2029-2038.

132. Борисенко, Е. Б. Образование и рост фазы α -PbF₂ при пластической деформации кристаллов β-PbF₂ / Е. Б. Борисенко, Н. В. Классен, И. Б. Савченко // ФТТ. - 1997. - Т. 39, № 4. - С. 640-646.

133. Борисенко, Е. Б. Особенности рекристаллизации чистых и легированных стронцием кристаллов КСІ / Е. Б. Борисенко, Б. А. Гнесин // ФТТ. - 1999. - Т. 41, № 2. - С. 259-264.

134. Борисенко, Е. Б. Рекристаллизация щелочно-галоидных кристаллов. Обзор / Е. Б. Борисенко // Материаловедение. - 1999. - Т. 11. - С. 23-32.

135. Борисенко, Е. Б. Влияние последеформационного старения на рекристаллизацию кристаллов KCl–SrCl₂ / Е. Б. Борисенко, Б. А. Гнесин // ФТТ. - 2000. - Т. 42, №7. - С.1261-1267.

136. Borisenko, E. B. Low-Temperature Static Recrystallization in Strontium
Doped Potassium Chloride / E. B. Borisenko, B. A. Gnesin // Scripta Mater. 2001. - V. 44. - P. 923-927.

137. Борисенко, Е. Б. Рекристаллизация и старение после неполного полиморфного превращения под давлением нелегированных и легированных стронцием кристаллов KCl / E. Б. Борисенко, Б. А. Гнесин // ФТТ. - 2003. - Т. 45, № 5. - С. 826-832.

138. Борисенко, Е. Б. Влияние влажности и температуры выдержки в диапазоне −13 до +60°С на рекристаллизацию и старение пластически деформированных кристаллов КСl содержащих стронций / Е. Б. Борисенко, Б. А. Гнесин // ФТТ. - 2004. - Т. 46, № 9. - С. 1597-1601.

139. Борисенко, Е. Б. Проявление неустойчивости пластического течения в микроструктуре кристаллов щелочных галоидов / Е. Б. Борисенко, А. Г. Мелентьев // ФТТ. - 2005. - Т. 47, №7. - С. 1232-1236.

140. Kolesnikov, N. N. Structure and properties of CdTe ceramics produced through nanopowder compaction / N. N. Kolesnikov, V. V. Kveder, E. B. Borisenko, D. N. Borisenko, R. B. James // J. Cryst. Growth. - 2005. - V. 285. - P. 339-344.

141. Kolesnikov, N. N. CdTe Ceramics Based on Compression of Nanocrystal Powder / N. N. Kolesnikov, E. B. Borisenko, D. N. Borisenko, R. B. James, V. V. Kveder, V. K. Gartman, B. A. Gnesin // Hard X-Ray Detector Physics VII., Proceedings of SPIE. - 2005. - V. 5922. - P. 5522-0V1-5. 142. Колесников, Н. Н. Фазовый переход вюрцит-сфалерит при холодном прессовании нанокристаллических порошков CdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe / H. H. Колесников, Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, В. В. Кведер, В. К. Гартман, Б. А. Гнесин // Журнал функциональных материалов. - 2007. - Т. 1, № 2. - С. 72-74.

143. Колесников, Н. Н. Влияние отжига на структуру и эксплуатационные свойства Cd_{1-x}Zn_xTe из нанопорошка / 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. 33-35.

144. Kolesnikov, N. N. Recrystallization in ceramic material fabricated from $Cd_{1-x}Zn_xTe / N$. N. Kolesnikov, E. B. Borisenko, D. N. Borisenko, V. V. Kveder, R. B. James // Proc. SPIE. - 2007. - V. 6706. - P. 6706-1B1-7.

145. Kolesnikov, N. N. Semiconductor Ceramic Materials Produced from AIIBVI Nanopowders / N. N. Kolesnikov, E. B. Borisenko, V. V. Kveder, D. N. Borisenko, A.V. Timonina, B. A. Gnesin // Nanomaterials: New Research Developments. - Nova Publishers, 2008. - P. 49-65.

146. Колесников, Н. Н. Механические и электрические свойства керамики PbTe / H. H. Колесников, Е. Б. Борисенко, С. А. Шевченко, А. В. Тимонина, Д. Н. Борисенко, Б. А. Гнесин // Деформация и разрушение материалов. - 2010. - № 6. - С 31-35.

147. Kolesnikov, N. N. Ceramic materials made of CdTe and Cd-Zn-Te nanocrystalline powders / N. N. Kolesnikov, E. B. Borisenko, D. N. Borisenko, B. A. Gnesin // Central European Journal of Chemistry (now Open Chemistry). - 2011. - V. 9, No. 2. - P. 619-623.

148. Kolesnikov, N. N. The effect of compaction and heat treatment on phase transitions of ZnSe(Te) bulk material made of nanopowder / N. N. Kolesnikov, E.

B. Borisenko, D. N. Borisenko, I. I. Zverkova, A.V. Timonina // J. Cryst. Growth.2012. - V. 347, No. 1. - P. 11-14.

149. Kolesnikov, N. N. Ceramic material ZnSe(Te) fabricated by nanopowder technology: Fabrication, phase transformations and photoluminescence / N. N.

Kolesnikov, E. B. Borisenko, D. N. Borisenko, I. I. Zverkova, A. N. Tereschenko, A.V. Timonina, I. B. Gnesin, V. K. Gartman // J. Cryst. Growth. - 2014. - V. 401. - P. 849-852.

150. Колесников, Н. Н. Нанопорошки и керамические материалы ZnSe(Te). Фазовый, химический состав и фотолюминесцентные свойства / Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, В. К. Гартман, А. Н. Терещенко, А. В. Тимонина, И. И. Зверькова, И. Б. Гнесин // Материаловедение. - 2014. - № 4. - С. 37-42.

151. Borisenko, E. B. Crystal Growth of Cd1-xZnxTe by the Traveling Heater
Method in Microgravity on Board of Foton-M4 Spacecraft / E. B. Borisenko, N.
N. Kolesnikov, A. S. Senchenkov, M. Fiederle // J. Cryst. Growth. - 2017. - V.
457. - P. 262-264.

152. Kolesnikov, N. N. Influence of growth conditions on microstructure and properties of GaSe crystals / N. N. Kolesnikov, E. B. Borisenko, D. N. Borisenko, V. K. Gartman // J. Cryst. Growth. - 2007. - V. 300, No 2. - P. 294-298.

153. Kolesnikov, N. N. Fractal structure of dendrites in GaSe crystals / N. N. Kolesnikov, E. B. Borisenko, D. N. Borisenko, S. I. Bozhko // J. Cryst. Growth. - 2007. - V. 310. - P. 3287-3289.

154. Колесников, Н. Н. Формирование фрактальных структур в кристаллах GaSe, выращенных из расплава / Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, С. И. Божко // Изв. РАН, Сер. физич. - 2009. - Т. 73, № 9. - С. 1361-1363.

155. Borisenko, E. B. Microhardness and structural defects of GaSe layered semiconductor / E. B. Borisenko, N. N. Kolesnikov, D. N. Borisenko, S. I. Bozhko // J. Cryst. Growth. - 2011. - V. 316. - P. 20-24.

156. Колесников, Н. Н. Синтез и рост из расплава кристаллов GaSe_{1-x}S_x (x = 0-1). Фазовый состав и свойства / Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, А. Н.Терещенко, А. В. Тимонина // Материаловедение. - 2017. - №5. - С. 29-32.

157. Borisenko, E. B. Structure, phase composition, and some properties of melt grown GaSe:Er crystals / E. B. Borisenko, A. V. Timonina, D. N. Borisenko, V. I. Nikolaichik, A. N. Tereshchenko, N. N. Kolesnikov // J. Cryst. Growth. - 2018. - V. 496-497. - P. 64-68.

158. Borisenko, E. Mechanical characteristics of gallium sulfide crystals measured using micro and nanoindentation / E. Borisenko, D. Borisenko, I.
Bdikin, A.Timonina, B. Singh, N. Kolesnikov // Materials Science & Engineering
A. - 2019. - V. 757. P. - 101–106.

159. Борисенко, Е. Б. Структурное и магнитное упорядочение

монокристаллов CrNb₃S₆ выращенных методом газового транспорта / Е. Б.

Борисенко, В. А. Березин, Н. Н. Колесников, В. К. Гартман, Д. В. Матвеев,

О.Ф. Шахлевич // ФТТ. - 2017. - Т. 59, №7. - С. 1286-1289.

160. Kolesnikov, N. N. Structure and Microstructure of GaTe Crystals Grown by High Pressure Vertical Zone Melting / N. N. Kolesnikov, E. B. Borisenko, D. N. Borisenko, A.V. Timonina // J. Cryst. Growth. - 2013. - V. 365. - No. 1. - P. 59-63. 161. Borisenko, E. Nonvariant polymorphic transition from hexagonal to monoclinic lattice in GaTe single crystal / E. Borisenko, D. Borisenko, A. Timonina, N. Kolesnikov // J. Cryst. Growth. - 2020. - V. 535. - P. 125548-1-5. 162. Пат. 2366910 Российская Федерация, МПК G01K 7/04. Датчик температуры расплава / Колесников Н. Н., Кведер В. В., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б.; заявитель и патентообладатель ИФТТ РАН - № 2008104892/28; заявл. 13.02.08; опубл. 10.09.09, Бюл. № 25. - 4 с.

163. Пат. 2307785 Российская Федерация, МПК В82В 3/00. Способ получения нанопорошка теллурида цинка-кадмия с составом Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te // Колесников Н. Н., Гартман В. К., Кведер В. В., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б., Тимонина А. В.; заявитель и патентообладатель ИФТТ РАН - № 2006109290/28; заявл. 24.03.06; опубл. 10.10.07, Бюл. № 28. - 4 с.

164. Пат. 2415805 Российская Федерация, МПК В82В 3/00. Способ получения нанопорошка селено-теллурида цинка// Колесников Н. Н., Кведер

В. В., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б., Гартман В. К., Орлов В. И., Тимонина А. В.; заявитель и патентообладатель ИФТТ РАН - № 2010104573/28; заявл. 09.02.10; опубл. 10.04.11, Бюл. № 10. - 6 с.

165. Пат. 115507 Российская Федерация, МПК G01T 1/00.

Полупроводниковый детектор ионизирующих излучений / Колесников Н.

Н., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б., Тимонина А. В.; заявитель и

патентообладатель ИФТТ РАН - № 2011133874; заявл. 12.08.11; опубл.

27.04.12, Бюл. № 12. - 4 с.

166. Пат. 2485217 Российская Федерация, МПК СЗОВ 13/00, СЗОВ 29/46. Способ получения монокристаллов теллурида галлия (II) // Колесников Н. Н., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б.; заявитель и патентообладатель ИФТТ РАН - № 2012112188/05; заявл. 29.03.12; опубл. 20.06.13, Бюл. № 17. - 5 с.

167. Пат. 2519094 Российская Федерация, МПК СЗОВ 29/46, В82В 3/00, В82Ү 30/00. Способ эксфолиации слоистых кристаллических материалов // Орлов В. И., Колесников Н. Н., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б.; заявитель и патентообладатель ИФТТ РАН - № 2013105833/05; заявл. 12.02.13; опубл. 10.06.14, Бюл. № 16. - 7 с.

168. Пат. 2318928 Российская Федерация, МПК СЗОВ 28/02, СЗОВ 29/48, В01Ј 3/00. Способ получения объемного теллурида цинка-кадмия холодным прессованием // Колесников Н. Н., Кведер В. В., Борисенко Е. Б., Борисенко Д. Н., Гартман В. К., Тимонина А. В.; заявитель и патентообладатель ИФТТ РАН - № 2006120500/15; заявл. 13.06.06; опубл. 10.03.08, Бюл. № 7. - 5 с.

169. Пат. 2278186 Российская Федерация, МПК СЗОВ 28/02, СЗОВ 29/48, В01Ј 3/00, С01G 11/00. Способ получения объемного теллурида кадмия прессованием // Колесников Н. Н., Кведер В. В., Борисенко Е. Б., Борисенко Д. Н., Гартман В. К.; заявитель и патентообладатель ИФТТ РАН - № 2004136448/15; заявл. 14.12.04; опубл. 20.06.06, Бюл. № 17. - 4 с.

170. Пат. 2331905 Российская Федерация, МПК G02B 1/02. Способ изготовления наноразмерных линз из селенида цинка // Колесников Н. Н., Кведер В. В., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б.; заявитель и

патентообладатель ИФТТ РАН - № 2007107766; заявл. 01.03.2007; опубл. 20.08.2008, Бюл. №23. - 4с.

171. Пат. 2308061 Российская Федерация, МПК G02B 5/20. Способ изготовления оптического фильтра // Колесников Н. Н., Кведер В. В., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б., Гартман В. К., Тимонна А. В.; заявитель и патентообладатель ИФТТ РАН - № 2006114843; заявл.: 03.05.2006; опубл. 10.10.2007, Бюл. № 28. - 4с.

172. Пат. 2336371 Российская Федерация, МПК СЗОВ 11/00, СЗОВ 29/02, В82В 3/00. Способ получения наночастиц галлия // Колесников Н. Н., Кведер В. В., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б., Тимонина А. В., Божко С. И.; заявитель и патентообладатель ИФТТ РАН - № 2007108629; заявл.: 07.03.2007; опубл. 20.10.2008, Бюл. №29. - 4с.

173. Пат. 2402050 Российская Федерация, МПК G02B 5/20, B82B 1/00.
Нейтральный светофильтр // Колесников Н. Н., Кведер В. В., Борисенко Д.
Н., Борисенко Е. Б.; заявитель и патентообладатель ИФТТ РАН - № 2009121418; заявл.: 04.06.2009; опубл. 20.10.2010, Бюл. № 29. - 6с.

174. Пат. №2701832 Российская Федерация, МПК СЗОВ 13/14, СЗОВ 29/48, СЗОВ 35/00. Тигель для выращивания кристаллов халькогенидов металлов вертикальной зонной плавкой // Колесников Н. Н., Борисенко Д. Н., Берзигиярова Н. С., Борисенко Е.Б.; заявитель и патентообладатель ИФТТ РАН - № 2019110687; заявл.: 01.10.2019, Бюл. № 28, 10с.

175. Блистанов, А. А. Влияние состояния примесных центров на лазерную стойкость щелочно-галоидных кристаллов / А. А. Блистанов, О. М. Кугаенко, Васильева Л. А. // Известия вузов. Материалы электронной техники. - 2014. - №1 (65). - С. 13-16.

176. Рогалин, В. Е. Прозрачные материалы для мощных импульсных CO₂-лазеров / В. Е. Рогалин // Известия вузов. Материаловедение и технология. Диэлектрики. -2013. - №2. - С. 11-17.

177. Баранникова, С. А. О локализации пластической деформации при сжатии кристаллов LiF / C. А. Баранникова, Н. А. Надежкин, Л. Б. Зуев // ФТТ. - 2010. - Т2, №7. - С. 1291-1294.

178. Бородкина, М. М. Рентгенографический анализ текстур металлов и сплавов // М. М. Бородкина, Э. Н. Спектор.- М.: Металлургия, 1981. - 271с.

179. Салтыков, С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. -М.: Металлургия, 1970. - 374 с.

180. Lücke, K. The theory of impurity controlled grain boundary motion / K. Lücke, H. P. Stüwe // Acta Metall. - 1971. - V. 19. - P. 1087-1099.

181. Estrin, Y. The theory if vacancy controlled grin boundary motion / Y. Estrin, K. Lücke // Acta Metall. - 1982.- V. 30, No. 5. - P. 938-988.

182. Suzuki, K. X-ray studies on precipitation of metstable centers in NaCl-CdCl2 / K. Suzuki // J. Phys. Oc. Jpn. - 1961. - V. 16, No. 1. - P. 67-78.

183. Штремель, М. А. Прочность сплавов. Ч. II . / М. А. Штремель. - М.: МИСиС, 1999. - 331с.

184. Dosch, U. Diffuse X-ray scattering from interstitial nitrogen in niobium. II.
Diffuse scattering due to heavily distorting point defects / U. Dosch, U. Shubert,
H. Metzger, J. Peisl // J. Phys. F: Met. Phys. - 1984. - V. 14. - 2467-2473.

185. Егранов, А. В. Спектроскопия кислородных и водородных центров в щелочно-галоидных кристаллах / А. В. Егранов, Е. А. Раджабов.-Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1992. - 162 с.

186. Здановский, А. Б. Справочник по растворимости солевых систем. Т. IV. // А. Б. Здановский, Е. Ф. Соловьева, Л. Л. Эзрохи. - Л.: Госхимиздат, 1963. - 195 с.

187. Киргинцев, А. И. Растворимость неорганических веществ в воде // А. И. Киргинцев, Л. Н.Трушникова, В. Г. Лаврентьев. - Л.: Химия, 1972. - 240 с.

188. Borisenko, E. B. Recrystallization of KCl crystals after pressure induced polymorphic transformation. Twin growth, grain boundary migration. / E. B. Borisenko, B. A. Gnesin // Textures and Microstructures. - 1996. - V. 26-27. - P. 369-383.

189. Вассерман, Г. Текстуры металлических материаллов / Г. Вассерман, И.Гревен - М.: Металлургия, 1969. - 654 с.

190. Тонков, Е. Ю. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении// Е. Ю. Тонков. - М. : Наука, 1983. - 279 с.

191. Авдюхина, В. М. Рентгенография. Спецпрактикум / В. М. Авдюхина,
Д. В. Батрусь, В. М. Зубенко; под общ. редакцией А. А. Кацнельсона. – М.:
Изд-во МГУ, 1986. - 236 с.

192. Шмытько, И. М. Структурные состояния и структурные перестройки в дифториде свинца в температурном интервале 4.2-300 К. / И. М. Шмытько, И. Б. Савченко, Б. Ш. Багаутдинов, Н. В. Классен, А. Б. Кулаков, В. В. Синицын // ФТТ. - 1996. - Т. 38, №4. - С. 1240-1250.

193. Wysckoff, R. W. G. Crystal Structures. V. 1. / R. W. G. Wysckoff. - NY: Interscience Publishers Inc, 1963. - 467 p.

194. Samara, G. A. Pressure and temperature dependences of the ionic conductivities of cubic and orthorhombic lead fluoride (PbF2) / G. A. Samara // J. Phys. Chem. Sol. - 1979. - V. 40. - P. 509-522.

195. Бережкова, Г. В. Локализация пластической деформации в монокристаллах фтористого лития при повышенных температурах / Г. В. Бережкова, Н. П. Скворцова, В. Р. Регель, П. П. Перстнев // ФТТ. - 1984. - Т. 26, № 4. - С. 1074-1079.

196. Скворцова, Н. П. Пластическая деформация и деформационное разупрочнение в кристаллах LiF при высоких температурах / Н. П. Скворцова // ФТТ. - 1995. - Т. 37, №11. - С. 3347-3354.

197. Смирнов, Б. И., Большие локальные деформации при высокотемпературном нагружении кристаллов фтористого лития / Б. И. Смирнов, Р. С. Чуднова, В. В. Шпейзман // ФТТ. - 1992. - Т. 34, №6. - С. 1759-1764.

198. Бережкова, Г. В. О природе III стадии деформационного упрочнения в кристаллах со структурой NaCl / Γ. В. Бережкова, Н. П. Скворцова // ФТТ. - 1991.- Т. 33, №2. - С. 400-405.

199. Смирнов, Б. И. Развитие локализованных сдвигов при

высокотемператуном нагружении щелочно-галоидных кристаллов / Б. И.

Смирнов // ФТТ. - 1994. - Т. 36, №7. - С. 2037-2046.

200. Мелентьев, А. Г. Исследование топографии поверхности вдоль царапин на монокристаллах КС1 методом прецизионной профилометрии / А.

Г. Мелентьев // Кристаллография. - 1995. - Т. 40, №4. - С. 736-740.

201. Скворцова, Н. П. Локализация пластической деформации в монокристаллах фторида бария при повышенных температурах / Н. П. Скворцова // ФТТ. – 2006. - Т. 48, №1. - С. 70-73.

202. Holton, M. C. Synthesis and melt growth of doped ZnSe crystals / M. C. Holton, P. K. Watts, R. D. Stinedurf // J. Cryst. Growth. - 1969. - V. 6, No 1. - P. 97-103.

203. Fiederle, M. CZT crystal growth by THM in microgravity preparation of experiment for Foton-M4 mission/ M. Fiederle, A. S. Senchenkov, N.N. Kolesnikov // 65th Austronautic Congress, Oct. 2014, Toronto, Canada, Proccedings of IAC –14, P. A2.4.7 (1-11).

204. Washiyama, M. Solution growth of ZnS, ZnSe, CdS and their mixed compounds using tellurium as a solvent / M. Washiyama, K. Sato, M. Aoki // Jap. J. Appl. Phys. - 1979. - V. 18, N 5. - P. 869-872.

205. Aoki, M. Solution growth of II-VI compounds / M. Aoki, M. Washiyama,
H. Nakamura, K. Sakamoto // Jap. J. Appl. Phys. - 1982. - V. 21, N 1. - P. 11-17.

206. Колесников, Н. Н. Физико-химические и технологические основы получения кристаллов халькогенидов металлов, содержащих летучие компоненты: дис. ...д-ра тех. наук: 05.27.06 / Колесников Николай Николаевич. – Черноголовка, 2017. - 388 с.

207. Pat. US 3454685 United States of America. Method of forming zinc selenide infrared transmitting optical elements / Roy D. W., Parson W. F. – No US19650489090; appl. 19.07.65; pub. 08.07.69. - 6 p.

208. Pat. GB1013156 Great Britain. Improvements in or relating to the manufacture of optical elements of zinc selenide. - No GB19620032134; appl. 21.08.62; pub. 15.12.65. - 8 p.

209. Pat. GB 1139280 Great Britain. Optical Element, especially Zinc Sulphide or Selenide, Having Improved Optical Quality / Willingham B., Pappis J. - UK Patent Application. No GB 2090237 A; appl. 16.12.1981; pub. 07.07.1982. – 10 p.

210. Avetisov, I. Nonstoichiometry and luminescent properties of ZnSe crystals grown from melt and vapor / I. Avetisov, K. Chang, N. Zhavoronkov, A. Davydov, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, S. Kobeleva, S. Neustroev // J. Cryst. Growth. - 2014.- V. 401. - P. 686-690.

211. Low, N. M. P. The fabrication of light-emitting devices from ZnSe powders / N. M. P. Low, D. I. Kennedy // J. Mater. Sci. - 1978. - V. 13. - P. 72-76.

212. Murray, C. B. Synthesis and characterization of nearly monodisperse semiconductor nanocrystals CdE (E=S, Se, Te) / C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi // J. Am. Soc. - 1993. - V. 115. – P. 8706-8715.

213. Tolbert S. H. Size dependence of first-order solid-solid phase transition: the wurtzite to rock salt transformation in CdSe Nanocrystals / S. H. Tolbert, A. P. Alivisatos // Science. - 1994. - V. 265. - P. 373-376.

214. Кан, Р. У. Физическое металловедение в 3 т. Т. 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах с особыми свойствами. [пер. с англ.] / Р.
У. Кан, П. Хаазен. - М.: Металлургия, 1987. - 623 с.

215. Плясова, Л. М. Введение в рентгенографию катализаторов / Л. М. Плясова. - Новосибирск: Изд-во Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 2010. - 58 с.

216. Авен, М. Физика и химия соединений А^пВ^{VI} [пер. с англ.] / Под ред. М. Авена, Дж. С. Пренера. –М.: Мир, 1970. - 624 с.

217. Weinstein, M. The growth of wurtzite CdTe and sphalerite CdS single crystal films / M. Weinstein, G. A. Wolff, B. N. Das // J. Appl. Phys. Lett. - 1965.
- V. 73, No. 6. - p. 73-75.

218. Kulakov, M. P. Solid state wurtzite-sphalerite transformation and phase boundaries in ZnSe-CdSe. / M. P.Kulakov, I. V. Balyakina // J. Cryst. Growth. - 1991. - V. 113, No. 3-4. - P. 653-658.

219. Davydov, L. Improving and characterizing (Cd, Zn)Te crystals for detecting gamma-ray radiation / L. Davydov, P. Fochuk, A. Zakharchenko, V. Kutny, A. Rybka, N. Kovalenko, S. Sulima, et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. - 2015. - V. 62, No. 4. - P. 1779-1784.

220. Кулаков, М. П. Коэффициент поглощения в селениде цинка, выращенном из расплава / М. П. Кулаков, Н. Д. Рязанова, А. В. Фадеев, И. Ш. Хасанов, С. Г. Иваненко // Изв. АН СССР. Неорган. матер. - 1985. - Т. 21, № 9. - С. 1462-1467.

221. Haloui, A. Experimental study of the ternary system Cd-Zn-Te / A. Haloui,Y. Feutelais, B. Legendre // J. Alloys Compd. - 1997. - V. 260. - P. 179-192.

222. Gavrushchuk, E. M. Polycrystalline zinc selenide for IR optical applications/ E. M. Gavrushchuk // Inorganic materials - 2003. - V. 39, No. 9. - P. 883-898.

223. Low, N. M. P. The fabrication of light-emitting devices from hot-pressed ZnSe powdres / N. M. P. Low, D. I. Kennedy // J. Mater. Sci. - 1978. - V. 13. - P. 72-76.

224. Lee, W. G. Growth and properties of new ZnSe(Al, O, Te) semiconductor scintillator / W. G. Lee, Y. K. Kim, N. Starzhinskiy, V. Ryzhikov, B. Grinyov // Radiat Meas. - 2008. - V. 43. P. 502-505.

225. Kikuma, I. Melt growth of ZnSe crystals under argon pressuure / I. Kikuma,M. Furucoshi // J. Cryst. Growth - 1977. - V. 41, No. 1. - P. 103-108.

226. Baltramiejunas, R. Luminescent and nonlinear spectroscopy of recombination centers in isovalent doped ZnSe:Te crystals / R. Baltramiejunas, V. D. Ryzhikov, V. Gavryushin, A. Kazlauskas, G. Raciukaitis, V. D. Silin, D. Joudzhalis, V. Stepankevichus // J. Lumin. - 1992. - V. 52. - P. 71-81.

227. Dziawa, P. Defect Free PbTe Nanowires Grown by Molecular Beam Epitaxy on GaAs(111) Substrates / P. Dziawa, J. Sadowski, P. Dluzewski, E.

Lusakovska, V. Domukhlovski, et. al. / Cryst. Growth Des. - 2010. - V. 10. - P. 109-111.

228. Heremans, J. P. Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electro nic Density of States / J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S.Toberer et al. // Science. - 2008. - V. 321. - P. 554–557.

229. Рогачева, Е. И. Температурные и концентрационные зависимости подвижности носителей заряда в твердых растворах PbTe-MnTe / Е. И. Рогачева, И. М. Кривулькин // Физика и техника полупроводников. - 2002. - Т. 36, №2. - С. 1040–1044.

230. Мустафаев, Н. Б. Неоднородность электрических свойств монокристаллов PbTe в направлении роста / Н. Б. Мустафаев, Г. З. Багиева, Г. А. Ахмедова и др. // Физика и техника полупроводников. - 2009. - Т. 43, № 2. - С. 149–151.

231. Горелик, С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С/ Горелик - М: Металлургия, 1967. - 401 с.

232. Martin, J. Enhanced Seebek coefficient through energy-barrier scattering in PbTe nanocomposites / J. Martin, L.Wang, L. Chen, G. S. Nolas // Phys. Rev. B. - 2009. - V. 79. - P. 115311-1-5.

233. Берченко, И. Н. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. AIIBVI / И. Н. Берченко, В. Е. Кревс, В. Г. Средин. - М.: Воениздат, 1982. - 208 с.

234. Мизецкая, И. Б. Физико-химические основы синтеза монокристаллов полупроводниковых твердых растворов соединений А2В6 / И. Б. Мизецкая, Г. С. Олейник, Л. Д. Буденная, В. Н.Томашик, Н. Д. Олейник. - Киев: Наукова думка, 1986. - 160 с.

235. Томашик, В. Н. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений AIIBVI / В. Н.Томашик, В. И. Грыцив. - Киев: Наукова думка, 1982. - 168 с.

236. Valdna, V. ZnSe_{1-x}Te_x solid solutions / V. Valdna, J. Hiie, U. Kallavus, A. Mere, T. Piibe // J. Cryst. Growth. - 1996. - V. 161. - P. 177-180.

237. Saucedo, E. Modified Bridgman growth of CdTe crystals / E. Saucedo, P. Rudolph, E. Dieguez // J. Cryst. Growth. - 2008. - V. 310. - P. 2067-2071.

238. Demianiuk, M. Growth of $Zn_{1-x}Mn_xSe$ and $Zn_{1-x}Fe_xSe$ mixed crystals / M. Demianiuk // Mater. Res. Bull. - 1990. - V. 25, No. 3. - P. 337-342.

239. Кулаков, М. П. Фазовая диаграмма и кристаллизация в системе CdSe-ZnSe / Кулаков М. П., Балякина И. В., Колесников Н. Н. // Неогр. Матер. -1989. - Т. 35, №10. - С. 1637-1640.

240. Kraft, S. The X-ray response of CdZnSe detectors to be used as future spectroscopic detectors for X-ray astronomy / S. Kraft, M. Bavdaz, B. Castelletto, A. Peakock, F. Scholze, G. Ulm, M.-A. Gagliardi, S. Nenonen, T. Tuomi, M. Juvonen, R. Rantamaki // Nuclear Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. - 1998. - V. 436 (1-2). - P. 238-242.

241. Awadalla, A. Characterization of detector-grade CdZnTe crystals grown by traveling heather method / A. Awadalla, J. Mackenzie, H. Chen, B. Redden, G. Bindley, M. C. Duff, A. Burger, M. Groza, V. Buliga, J. P. Bradley, Z. R. Dai, N. Teslich, D. R. Black // J. Cryst. Growth. - 2010. - V. 312. - P. 507-513.

242. Salk, M. CdTe and CdTe_{0.9} Se_{0.1} crystals grown by the traveling heater method using a rotating magnetic field / M. Salk, M. Fiederle, Benz K. W., Senchenkov A. S., Egorov A. V., Matioukhin D. G. // J. Cryst. Growth. - 1994. - V. 138. - P. 161-167.

243. Zha, M. Full encapsulated CdZnSe crystals by the vertical Bridgman method / M. Zha, A. Zappettini, D. Calestani, L. Marchini, L. Zanotti, C. Paorici // J. Cryst. Growth. - 2008.. - V. 311. - P. 2072-2075.

244. Camarda, G. S. High-resolution imaging of Te inclusions in CZT crystals / G. S. Camarda, A. E. Bolotnikov, G. A. Karini, Y. Cui, K. T. Kohman, L. Li, R. B. James // Hard X-ray and Gamma-Ray Detector Physics and Penetrating Radiation Systems VIII. Proc. of SPIE. - 2006. - V. 6319. - 63190Z-1-6.

245. Fiederle, M. Dewetted growth of CdTe in microgravity / M. Fiederle, T. Duffar, V. Babentsov, K. W. Benz, P. Dusserre, V. Corregidor, E. Dieguez, P.

Delaye, G. Roosen, V. Chevrier, J. C. Launay // Cryst. Res. Technol. - 2004. - V. 39, N 6. - P. 481–490.

246. Sordo, S. Progress in development of CdTe and CdZnTe semiconductor radiation detectors for astrophysical and medical applications /S. Sordo, L. Abbene, E. Caroli, A. M. Mancini, A. Zappettini, P. Ubertinin // Sensors. - 2009. - V. 9. - P. 3491-3526.

247. Fiederle, M. Radiation detector properties of $CdTe_{0.9}Se_{0.1}$:Cl crystals grown under microgravity in a rotating magnetic field / M. Fiederle, C. Eiche, W. Joerger, M. Salk, A. S. Senchenkov, A.V. Egorov, D. G. Ebling, K.W. Benz // J. Crystal Growth. - 1995. - V. 166, No. 1-4. - P. 256-260.

248. Roy, U. N. Unseed growth of CdZnTe:In by THM technique /U. N. Roy, S.Weiller, S.Stein, A.Gueorgiev // Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detectors Physics XI. Proc. of SPIE - 2009. - V. 7449. - P. 74490U-1.

249. Fernelius, N. C. Properites of gallium selenide single crystals / N. C. Fernelius // Progr. Crystal Growth Characterization of Materials. - 1994. - V. 28, No. 4. - P. 275-353.

250. Dmitriev, V. G. Handbook of Nonlinear Optical Crystals / V. G. Dmitriev,G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan. - North-Holland: Springer, 1999. - 407 P.

251. Vodopyanov, K. L. New dispersion relationships for GaSe in the 0.65-18 micron spectral region / K. L. Vodopyanov, L. A. Kulevskii // Optics Communications. - 1995. - V. 118. – P. 375-378.

252. Mandal, K. C. Layered compound semiconductor GaSe and GaTe crystals for THz applications / K. C. Mandal, S. H. Kang, M. K. Choi // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. V. - 2007. - V. 969. - P. W03-015.

253. Massalski, T. B. Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd edition: in 2V. / T. B.
Massalski. - Ohio: ASM Intern. Materials Park, 1990. – 2V.

254. Колесников, Н. Н. Формирование фрактальных структур в кристаллах GaSe выращенных из расплава / Н. Н. Колесников, Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, С. И. Божко // Изв. РАН Сер. Физ. - 2009. - Т. 29, №9. - С. 1361-1363.

255. Kolesnikov, N. N. Fractal structures of dendrites in GaSe crystals / N. N.
Kolesnikov, E. B. Borisenko, D. N. Borisenko, S. I. Bozhko // J. Cryst Growth. 2008. - V. 310. - P. 3287-3289.

256. Witten, T. A. Diffusion limited aggregation / T. A. Witten, L. M. Sander // Phys. Rev. B. - 1983. - V. 27, No. 9. - P. 5686-5697.

257. Meakin, P. Diffusion-controlled cluster formation in 2-6 dimensional space /P. Meakin // Phys. Rev. A. - 1983. - V. 27, No. 3. - P. 1495-1507.

258. Meakin, P. Scaling properties for growth probability measure and harmonic measure of fractal structures / P. Meakin // Phys. Rev. A. - 1987. - V. 35, No. 5.
- P. 2234-2245.

259. Meakin, P. Internal structure of diffusion limited aggregates / P. Meakin, T. Vicsek // Phys. Rev. A. - 1985. - V. 32, No. 2. - P. 685-688.

260. Mullins, W. W. Morphological stability of a particle growing by diffusion of heat flow / W. W. Mullins, R. F. Sekerka // J. Appl. Phys. - 1963. - V. 34. - P. 323-329.

261. Федер, Е. Фракталы [пер. с англ.] / Е. Федер – М.: Мир, 1991. - 254 С.

262. Kokh, K. A. Growth and properties of solid solution crystals $GaSe_{1-x}S_x / K$. A. Kokh, J. F. Molloy, M. Naftaly, Yu. M. Andreev, V. A. Svetlichnyi, G. V. Lanskii, T. I. Izaak, A. E. Kokh // Mater. Chem. Phys. - 2015. - V. 154. - P. 152-157.

263. Андреев, Ю. М. Алгоритм определения нелинейной восприимчивости легированных кристаллов GaSe в ТГц диапазоне / Ю. М. Андреев, М. Г. Евдокимов, М. М. Назаров, А. Н. Солдатов, А. В. Шайдуко // Изв. вузов. Физика. - 2013. - Т. 56, №2. - С. 9-12.

264. Hsu, Y.-K. Electrical properties of GaSe doped with Er / Y.-K. Hsu, C.-S. Chang, W.-S. Huang // J. Appl. Phys. - 2004. - V. 96, No. 3. - P. 1563-1570.

265. Haase, D. J. The phase equilibria and crystal chemistry of the rare earth group VI system. I. Erbium-Selenium / D. J. Haase, H. Steinfink, E. J. Weiss // Inorg. Chem. - 1965. - V. 4, No. 4. - P. 538-540.

266. Suzuki, H. Phase study of binary system Ga-Se / H. Suzuki, R. Mori // Jpn.J. Appl. Phys. - 1974. - V. 13. - P. 417-423.

267. Cenzual, K. Inorganic structure types with revised space groups. I. / K. Cenzual, L. M. Gelato, M. Penzo, E. Parthe // Acta Crystallographica - 1991. - V. B47. - P. 433-439.

268. Уманский, Я. С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев. - М: Металлургия, 1982. - 631 с.

269. Allakhverdiev, K. Lattice vibrations of pure and doped GaSe / K. Allakhverdiev, T. Baykara, S. Ellialtioglu, F. Hashimzade, D. Huseinova, K. Kawamura, A. A. Kaya, A. M. Kulibekov (Gulubayov), S. Onari // Materials Research Bulletin - 2006. - V. 41. - P. 751–763.

270. Абдуллаев, Н. А. Особенности упругих свойств слоистых кристаллов /
Н. А. Абдуллаев // ФТТ. - 2007. - Т. 48, №4. - С. 623-629.

271. Беленький, Г. Л. Деформационные явления в слоистых кристаллах / Г.
Л. Беленький, Э. Ю. Салаев, Р. А. Сулейманов // Успехи физических наук. 1988. - Т. 155, №4. - С. 89-127.

272. Balitskyi, O. O. Elastic characteristics of laminated gallium and indium chalcogenides / O. O. Balitskyi // Mater. Sci. - 2004. - V. 40 (5). - P. 706-709.

273. Titov, A. N. Fracture of single crystals having layered morphology / A. N.
Titov, P. Panfilov // International Journal of Fracture - 2004. - V. 128. - P. 153-157.

274. Боярская, Ю. С. Физика процессов микроиндентирования. / Ю. С. Боярская, Д. З. Грабко, М. С. Кац. - Кишинев: Штиница, 1986. 293 с.

275. Sadrabadi, P. Quantification of dislocation structures at high resolution by atomic force microscopy of dislocation etch pits / P. Sadrabadi, K. Durst, M. Goken, W. Blum // Phil. Mag. Letters. - 2009. - V. 89 (6). – P. 391-398.

276. Сойфер, Я. М. Исследование локальных механических свойств кристалла хлористого калия методом атомно-силовой микроскопии. / Я. М. Сойфер, А. Вердян // ФТТ - 2003. - Т. 45, №9. - С. 1621-1626.

277. Тарбаев, Н. И. Определение систем скольжения дислокаций в монокристаллах CdS методом низкотемпературной фотолюминесценции / Н.
И. Тарбаев // ФТТ. - 1998. - Т. 40, №10. - С. 1845-1849.

278. Fisher-Cripps, A. C. Nanoindentation. Mechanical Engineering Series ed. by F. F. Ling / A. C. Fisher-Cripps - New York: Springer Science+Business Series, 2011. - 277 p.

279. Delince, M. Separation of size-dependent strengthening contributions in fine-grained Dual Phase steels by nanoindentation / M. Delince, P. J. Jacques, T. Pardoen // Acta Mater. - 2006. - V. 54. - P. 3395–3404.

280. Guillonneau, G. Determination of mechanical properties by nanoindentation independently of indentation depth measurement / G. Guillonneau, G. Kermouche, S. Bec, J.-L. Loubet // Journal of Materials Research, Cambridge University Press (CUP) - 2012. - V. 27. - P. 2551-2560.

281. Rathee, S. P. Investigations on crystal perfection, mechanical and thermoelectric properties of L-ornithine monohydrochloride single crystal: A promising material for nonlinear optical applications / S. P. Rathee, S. A. Martin Britto Dhas,
B. Singh, I. Bdikin, D. Singh Ahlawat // Materials Chemistry and Physics - 2017.
V. 200. - P. 376-383.

282. Oliver, W. C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load displacement sensing indentation / W. C. Oliver, G. M. Pharr // J. Mater. Res. - 1992. - V. 7, No. 6. - P. 1564-1584.

283. Оруджев, Г. С. Аb initio исследование влияния давления на упругие свойства слоистого соединения GaS / Γ. С. Оруджев, Э. К. Касумова // ФТТ.
- 2014. - Т. 56, №3. - С. 596-602.

284. D'Amour, H. Crystal structure of a new high pressure polymorph of GaS / H. D'Amour, W. B. Holzapfel, A. Polian, A. Chevy // Solid State Communications
- 1982. - V. 44, No. 11. - P. 853-855.

285. Ho, C. H. Structural and luminescent property of gallium chalcogenides GaSe1-xSx layer compounds / C. H. Ho, S. T. Wang, Y. S. Huang, K. K. Tiong // J. Mater. Sci: Mater. Electron. - 2009. - V. 20. - P. S207–S210.

286. Chitara, B. Elastic properties and breaking strength of GaS, GaSe, GaTe nanosheets / B. Chitara, A.Ya'akobovitz // Nanoscale. - 2018.- V. 10. 13022-13027.

287. Semiletov, S. A. Electron diffraction study of phases in gallium-tellurium system / S. A. Semiletov, V. A. Vlasov // Kristallografiya. - 1963. - V. 8. - P. 877-880.

288. Julien-Pouzol, M. Monotellurure de gallium, Ga Te / M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, M. Guittard, F. Alapini // Acta Crystallographica B. - 1979. - V. 35. - P. 2848-2851.

289. Williams, R. H. The identification of non-basal dislocations in GaSe by the etch-pit technique / R. H. Williams // J. Mater. Sci. - 1970. - V. 5. - P. 566-572.

290. Кособуцкий, А. В. Влияние размерных эффектов на электронную структуру гексагонального теллурида галлия / А. В. Кособуцкий, С. Ю. Саркисов // ФТТ. - 2018. - Т. 60, №9. - С. 1645-1650.

291. Mooser, E. Physics and Chemistry of Materials with Intercalated Layered Structures. / E. Mooser - Intercalated Layered Materials. Eds. F. Lévy., D. Reidel / Dordrecht – Holland / Boston – USA / London – England : Publishing Company, 1979. - 251 p.

292. Ueno, T. X-ray structural study of the layered compounds CoxNbS2 / T. Ueno, K. Yamamoto, Matsukura H., Kusawake T., Ohshima K. // Sci. Technol. Adv. Mater. - 2005. - V. 6. - P. 684-689.

293. Miyadi, T. Magnetic properties of Cr1/3NbS2 / T. Miyadi, K. Kikuchi, H. Kondo, S. Sakka, M. Arai, Y. Ishikawa // J. Phys. Soc. Jpn. - 1983. - V. 52, No. 4.
- P. 1394-1401.

294. Togawa, Y. Interlayer magnetoresistance due to chiral soliton lattice formation in hexagonal chiral magnet $CrNb_3S_6$ / Y. Togawa, Y. Kousaka, S. Nishihara, K. Inoue, J. Akimitsu, A. S. Ovchinnikov, J. Kishine // Phys. Rev. Lett. - 2013. - V. 111, No. 19. - P. 197204_1-5.

295. Braam, D. Magnetic properties of the helimagnet $Cr_{1/3}NbS_2$ observed by μ SR / D. Braam, C. Gomez, S.Tezok, E. V. L. de Mello, L. Li, D. Mandrus, H.-Y. Kee, J. E. Sonier // Phys. Rev. B. - 2015. - V. 91. - P. 144407_1-4.

296. Berezin, V. A. A lanthanum–strontium manganite: HF absorption features in the 2–30 MHz frequency range / V. A. Berezin, K. V. Baginski, V. A. Tulin, D. A.

Shulyatev, Ya. M. Mukovski // Tech. Phys. Lett. - 2001. - V. 27, No. 1. - P. 25-29.

Приложение А





Институт физики твердого тела Российской Академии Наук за разработку «Нанопорошковая технология получения объемных материалов на основе соединений А^{II}B^{VI}»



Руководитель

Decen

Б.П. Симонов



НАГРАЖДАЕТСЯ

В номинации «100 лучших изобретений России» Институт физики твердого тела РАН за способ получения наностержней селенида кадмия (патент РФ № 2334836) и способ получения наночастиц галлия (патент РФ № 2336371)



Руководитель

Que

Б.П. Симонов
ХІІ МЕЖДУНАРОДНЫЙ САЛОН ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ



ИЗОБРЕТЕНИЯ, ПРОМЫШЛЕННЫЕ ОБРАЗЦЫ, ТОВАРНЫЕ ЗНАКИ

«АРХИМЕД-2009»



Решением Международного Жюри

награждается

золотой медалью

Учреждение Российской академии наук Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН) за разработку «Нанотрубки сульфида цинка, армированные углеродными нановолокнами» (Колесников Н.Н., Кведер В.В., Борисенко Д.Н., Борисенко Е.Б.)

Председатель Международного Жюри, Президент Евразийской патентной организации A.H. Григорьев Д.И. Зезюлин Б.П. Симонов

Россия, Москва, 01.04 - 03.04.2009 г.



Приложение Б

«Утверждаю» Зам. директора ИФТТ РАН по научной работе д. т. н. Н. Н. Колесников 2020 г.

Перечень научных результатов лаборатории физико-химических основ кристаллизации (зав. лаб. Н.Н. Колесников), включенных в списки «Важнейшие результаты ИФТТ РАН» и «Результаты и разработки, доведенные до готовности к практическому применению» за 2010-2020 гг.

Год	Название		
2010	Методика выращивания сцинтилляционных монокристаллов селенотеллурида цинка ZnSe _{1-x} Te _x (x=0,002 - 0,005)		
2012	Разработка конструкции ампул для выращивания кристаллов теллурида цинка-кадмия в условиях микрогравитации		
2012	Методика получения монокристаллов GaTe вертикальной зонной плавкой под давлением инертного газа		
2014	2D-структуры на основе слоистых халькогенидов галлия		
2014	Методики получения вертикальной зонной плавкой под давлением инертного газа монокристаллов GaS _{1-x} Se _x (x=0 – 1) (рис. 1-3) и GaSe:Me (Me=In, Al, Er)		
2015	Новые материалы для источников излучения видимого диапазона на основе 2D структур GaSe и GaTe		
2017	Способ синтеза GaS, позволяющий получать высокочистый однофазный материал		
2020	Эволюция структуры при полиморфном превращении из гексагональной в моноклинную решетку монокристалла GaTe		

Ученый секретарь ИФТТ РАН,

к. ф.-м. н.

А.Н. Терещенко

255

протокол

Измерений характеристик пропускания образца теллурида кадмия в ближнем ИК диапазоне

1. Дата проведения измерений - с 27 мая по 10 июня 2016 г.

 Место проведения измерений – Институт общей физики, Отдел колебаний.

 Объект измерений – пластинка кристаллического теллурида кадмия 6х6х1 мм, ориентированная в плоскости [110].

 Цель измерений – измерение спектральных и пространственных характеристик пропускания в оптическом ИК диапазоне.

5. Метод измерений – получение изображения пучка лазера 1064 нм на матрице ПЗС-камеры после прохождения через образец кристалла и измерение спектральных характеристик пропускания с помощью двухлучевого спектрофотометра.

 Условия испытаний – значения температуры воздуха, влажности и атмосферного давления соответствуют нормальным по ГОСТ 15150-69.

 Определяемый показатель – изображения с ПЗС-камеры и спектр пропускания кристалла.

 Средства измерений – лазерный модуль 1064 нм, ПЗС-камера, двухлучевой спектрофотометр.

Таблица 1

	Средства измерений,	
N₂	вспомогательные	Характеристики
	устройства и	
	материалы	

Состав средств измерения

1	Лазерный модуль LCS- T-12 (1064 нм)	Длина волны – 1064 нм; выходная мощность – 50 мВт; диаметр пучка 0.8 мм
2	ПЗС-камера Видеоскан-415/К USB	Размер матрицы – 6.5х4.83 мм; размер пикселя – 8.3х8.3 мкм
3	Спектрофотометр Shimadzu UV-3101PC	Спектральный диапазон – от 190 нм до 3200 нм; разрешение до 0.1 нм; ширина щели – 0.2 нм

9. Проведение измерений.

9.1. Исследование оптического качества образца.

 9.1.1. Образец устанавливался в оптическую схему, изображенную на рис. 1.





9.1.2. С помощью ПЗС-камеры наблюдались изображения профиля лазерного пучка, прошедшего через образец. На рис. 2 и 3 продемонстрированы кадры без образца и с образцом.



3

Рис. 2. Профиль лазерного пучка Рис.3. Профиль пучка, прошедшего через образец CdTe. 9.2. Измерение спектра пропускания образца CdTe.

9.2.1. Образец CdTe помещался в двухлучевой спектрофотометр Shimadzu UV-3101PC. Спектр пропускания образца, полученный в автоматическом режиме, представлен на рис. 4.



Рис. 4. Спектр пропускания образца теллурида кадмия.

10. Результаты испытаний

10.1. Результаты испытаний образца кристаллического CdTe представлены в виде профилей гауссова пучка с длиной волны 1064 нм до и после прохождения через образец и спектра пропускания образца в видимом и ближнем ИК-диапазоне.

11. Выводы

11.1. Условия проведения испытаний соблюдены.

11.2. Испытания проведены в полном запланированном объеме.

4

11.3. В результате проведенных испытаний выяснено, что исследуемый образец кристалла теллурида кадмия обладает высоким (на уровне френелевских отражений от границ раздела кристалл-воздух) пропусканием в диапазоне длин волн от 1 до 3 мкм и полностью непрозрачен для волн длиной менее 850 нм (вплоть до 500 нм). Также при просвечивании образца излучением с длиной волны 1064 нм не обнаружено существенных искажений профиля лазерного пучка, что позволяет сделать вывод об однородности коэффициента пропускания и отсутствии оптических дефектов по всей площади образца.

ктора ИОФ РАН по научной работе, зам инелующий Отделом колебаний д. ф.-м. н. Гарнов С. В.

Зав. лабораторией лазерной спектроскопии, к. ф.-м. н.

младший научный сотрудник ОК

Долматов Т. В.