

На правах рукописи

БОРИСЕНКО Елена Борисовна

Фазовые превращения и рекристаллизация галогенидов и халькогенидов металлов

Специальность 01.04.07- физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Черноголовка - 2021

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

Официальные оппоненты: **Крапошин Валентин Сидорович,**

доктор технических наук, профессор. Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (МГТУ им. Н.Э. Баумана), профессор.

Ходос Игорь Иванович,

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН), главный научный сотрудник.

Гоник Михаил Александрович,

доктор технических наук. Общество с ограниченной ответственностью Центр материаловедения Фотон, директор.

Ведущая организация:

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится « 25 » октября 2021 года в _____ часов _____ минут на заседании диссертационного совета Д 002.100.02 (Д 24.1.136.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН) по адресу: ул. Академика Осипьяна 2, г. Черноголовка, Московская обл., 142432, РФ.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале библиотеки и на сайте ИФТТ РАН по адресу: http://issp3.issp.ac.ru/main/images/Borisenko_Dissertation.pdf

Автореферат разослан « » _____ 2021 года

Ученый секретарь диссертационного совета
Д002.100.02 (Д 24.1.136.01),
доктор технических наук



Курлов Владимир Николаевич

©Борисенко Е.Б., 2021

©ИФТТ РАН, 2021

Актуальность работы

Получение материалов с определенными характеристиками для практического использования в лазерной оптике, сцинтилляционных счетчиках, детекторах ионизирующих излучений, а также кристаллов для нелинейной оптики, оптоэлектроники, определили направление данных исследований, нацеленных на изучение влияния условий кристаллизации и фазовых превращений (ФП) в твердом состоянии на структуру и некоторые свойства кристаллов, востребованных в перечисленных областях, а именно, щелочных галоидов, полупроводниковых соединений АІІВVI, халькогенидов галлия.

Методы получения щелочно-галоидных кристаллов (ЩГК) для лазерной оптики ИК диапазона известны давно и достаточно хорошо изучены. Эти кристаллы, обладают высоким оптическим пропусканием, высоким порогом оптического пробоя и широко используются, в частности, в CO₂ лазерах. Однако возможности практического применения этих кристаллов сдерживаются их недостатками, такими как низкая механическая прочность и высокая гигроскопичность. Несмотря на то, что был проведен ряд исследований, направленных на поиск способов упрочнения кристаллов NaCl, KCl, KBr за счет легирования, деформации, обработки давлением, не удавалось достичь эффекта длительного улучшения свойств. Данное исследование направлено на изучение процессов рекристаллизации чистых и легированных поликристаллов, старения примесных кристаллов после выращивания и последующих обработок, что позволило научно обоснованно разработать условия легирования, пластической деформации (ПД), термических обработок (ТО), обеспечивающие повышение и стабильность механических свойств ЩГК без ухудшения оптических характеристик. Предпринимавшиеся ранее попытки понизить гигроскопичность, ограничив взаимодействие кристаллов с водой и паром путем нанесения лаков и пленок на поверхность, не приводят к заметным положительным результатам, однако снижают оптические свойства кристаллов. В данной работе было изучено взаимодействие влаги с деформированными кристаллами KCl и KCl:Sr, обнаружено образование в них кристаллогидратов и экспериментально установлены условия ТО, предотвращающие образование кристаллогидратов, что позволило сохранить высокую механическую прочность и целостность кристаллов.

Другой класс соединений, широко используемый в лазерной оптике ИК диапазона, - полупроводниковые соединения АІІВVI. Благодаря широкой запрещенной зоне, высокому электросопротивлению, высокому энергетическому разрешению, малому току утечки, ряд соединений этого типа: CdTe, ZnTe, Cd_{1-x}Zn_xTe, ZnSe_{1-x}Te_x и другие стали перспективными материалами для детекторов ионизирующих излучений. Классические методы их получения из расплава, в том числе, наиболее распространенный метод Бриджмена, хорошо известны. В 70-

80-е годы прошлого века были разработаны метод вертикальной зонной плавки под давлением инертного газа, применен метод движущегося нагревателя, предложено использование защитного кожуха, который, затвердевая вместе со слитком, отделяет его от стенок тигля. Эти методы позволяют выращивать качественные кристаллы, но они дорогостоящи, длительны, требуют громоздкого оборудования, специальных помещений и соблюдения условий безопасности. Наряду с этим, в 1970-1980-х годах были предприняты попытки получить керамические материалы методом порошковых технологий, из которых наиболее успешным оказалось получение ZnS , $ZnSe$, но для получения плотного объемного материала требовалось гидростатическое прессование и спекание, что является длительным и дорогостоящим процессом. В нашей лаборатории впервые были получены нанопорошки $CdTe$, $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $ZnSe_{1-x}Te_x$ осаждением из пара. Исследования, проведенные в данной работе, позволили достичь однофазного, оптически изотропного состава керамического материала, близкого по плотности к монокристаллу, с использованием нового метода холодного прессования этих нанопорошков. Высокие электрические и оптические свойства полученных керамик определяют возможности их практического применения для детекторов излучений и в оптике при существенно более низких затратах, в сравнении с кристаллами выращенными из расплава.

Еще один класс полупроводниковых соединений, широко используемых в лазерной оптике ИК диапазона – халькогениды галлия, $GaSe$, GaS , $GaTe$. Нецентросимметричные гексагональные кристаллы $GaSe$, GaS находят применение в нелинейной оптике, благодаря оптической анизотропии светопропускания, которая используется для генерации суммарных и разностных частот в ИК и ТГц диапазонах. В последнее время исследователями было обнаружено положительное влияние ряда добавок, в том числе, серы и эрбия, на эффективность преобразования частот этими кристаллами. Установлен заметный эффект повышения нелинейности при образовании твердых растворов.

Исследования выращенных из расплава кристаллов $GaSe_{1-x}S_x$, проведенные в данной работе, показали, что они находятся в состоянии твердого раствора (ТР) во всем диапазоне концентраций. Это обстоятельство обуславливает такой же высокий уровень светопропускания легированных кристаллов, как и у чистых. При этом легирование серой позволяет плавно менять ширину запрещенной зоны, что может быть использовано для получения варизонных полупроводников.

Для оптических применений требуются оптически однородные кристаллы. Это определяет актуальность исследований структурных дефектов возникающих при кристаллизации чистых и легированных халькогенидов галлия. В данной работе впервые исследовано формирование дендритов, их состав, морфология и масштабная инвариантность формы, а также исследованы дефекты, связанные с политипизмом в $GaSe:Er$ и полиморфным превращением в $GaTe$.

Проведенные исследования влияния условий кристаллизации на фазовый состав и микроструктуру кристаллов АПВІ и АШВІ, исследования фазовых и структурных превращений в твердом состоянии в кристаллах ЩГК и халькогенидах Cd, Zn, Ga позволили сформулировать общие правила и конкретные рекомендации при получении и обработке монокристаллов и керамики, которые бы обеспечивали повышенные оптические, механические или электрические свойства и их длительную стабильность.

Цели и задачи работы состояли в научно обоснованном подходе к управлению фазовым составом, микроструктурой и свойствами моно- и поликристаллов ЩГК, АПВІ, АШВІ с помощью разработанных методик получения и последующей обработки материалов 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 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 полиморфного превращения (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 АШВІ 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 $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ при $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$;
 - условий 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 CrNb_3S_6 , полученного методом газового транспорта.

Научная новизна работы состоит в том, что:

1. Разработаны режимы легирования стронцием и условия пластической деформации кристаллов KCl (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 KSr_2Cl_5 , 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 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выделяясь по границам зерен при рекристаллизации, приводят к заметному снижению механических свойств и разрушению кристаллов. Предложены режимы последеформационной ТО, предотвращающие образование кристаллогидратов и обеспечивающие сохранение прироста механических свойств после ПД.

Экспериментально показано, что в кристаллах KCl после ПП под давлением 20-21 кбар фаза высокого давления сохраняется не менее года после снятия давления. Определено, что хотя эффект приращения твердости кристаллов KCl: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.

2. Установлено, что спрессованная из нанопорошков $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, 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% расчетной плотности кристалла, обладающих 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. 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). Предложены условия роста, (скорость вытягивания, градиент температуры и давление инертного газа) для послойного роста монокристаллов GaSe точной стехиометрии и высокого качества.

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 (ТР) 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.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы определяется тем, что:

В целом, в работе решаются научные и практически важные проблемы стабильности свойств кристаллов щелочных галоидов, халькогенидов АПВІ и АІІВІ после выращивания и дополнительных обработок, как-то: пластической деформации, прессования, обработки давлением и других. Изучены важные, но прежде не исследовавшиеся вопросы фазовых превращений и структурных изменений в кристаллах после указанных воздействий при комнатной температуре и нормальном давлении, при различной влажности воздуха. На основании полученных результатов предложены режимы легирования, деформации и термообработок, обеспечивающие улучшение и стабильность характеристик этих материалов,

практически важных для применений в оптике, оптоэлектронике, детекторах ионизирующих излучений.

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, 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).

Методология и методы, 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 (ТО) кристаллов на воздухе, в вакууме, в атмосфере инертного газа;
- пластическую деформацию (ПД) одноосным сжатием при комнатной и повышенных температурах;
- обработку высоким гидростатическим давлением (ОВД) через жидкую среду;
- холодное прессование при комнатной температуре и при температурах до 300°C;
- исследование микроструктуры с помощью оптической и электронной сканирующей микроскопии;
- микрорентгеноспектральный анализ;
- рентгенофазовый анализ (РФА);
- рентгеноструктурный анализ - съемка монокристаллов по Лауэ, съемка кривых качания;
- просвечивающая электронная микроскопия (микродифракция);
- рентгеновский текстурный анализ – съемка прямых полюсных фигур на отражение;
- атомно-силовая микроскопия;
- измерения микротвердости по Виккерсу и нанотвердости по Бринелю;
- измерения светопропускания в ИК и видимом диапазонах с помощью спектрофотометров;
- исследования фотолуминесценции (ФЛ) 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, ПД, ОВД 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 обработки давлением для предотвращения деградации свойств при длительной эксплуатации в условиях повышенной влажности.
- Разработаны методики холодного прессования и термообработки для получения плотной, высокопрочной однофазной керамики из нанопорошков CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ для возможности применений в качестве детекторов ионизирующих излучений.
- Получены новые данные о влиянии микрогравитации на микроструктуру, характер распределения компонентов, и свойства кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.
- Исследован послойный и дендритный рост из расплава кристаллов GaSe и GaTe .
- 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.
- Исследовано полиморфное превращение в монокристаллах гексагонального теллурида галлия в моноклинную кристаллическую решетку.

Достоверность результатов обеспечена исследованиями с применением современных методик выращивания кристаллов из расплавов, получением керамических материалов двойных и тройных соединений АПВVI с использованием разработанной методики прессования нанопорошков, осажденных из пара, применением комплексного подхода, включающего современные методики 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 и оригинальные изделия, разработанные в процессе проведения исследований, получено 13 патентов Российской Федерации на изобретения.

Содержание работ также отражено в отчетах по НИР и ОКР.

Апробация результатов исследований: Результаты работы докладывались на 43х международных и национальных конференциях: «1st Joint International Conference on Recrystallization and Grain Growth (Rex&GG-1)», Aachen, Germany, 2001; «2nd Joint International Conference Rex&GG-2», Annecy, France, 2004; «8th International Meeting on Ordering in Metals and Alloys (OMA)», Sochi, 2005; «SAMPE Fall Technical Conference», Dallas, USA, 2006; Международном форуме «Инновационные технологии и системы», Минск, Беларусь, 2006; 1st International Conference «Deformation and Fracture of Materials and Nanomaterials DFMN-2006», Москва, 2006; 4й Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов ФППК-2006», Черноголовка, 2006; «XVII Петербургских чтениях по проблемам прочности», С.-Петербург, 2007; 10-м международном симпозиуме «Order, disorder and properties of oxides ODPO-2007», Ростов-на-Дону, 2007; 2nd International Conference «DFMN-2007», Moscow, 2007; 2й Международной конференции «Наноразмерные системы. Строение-свойства-технологии», Киев, 2007; 5м Российско-Японском семинаре «Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и нанoeлектроники », Саратов, 2007; «SPIE Conference on Hard X-Ray and Gamma-Ray Detector Physics IX», San Diego, CA, 2007; 5й Международной конференции «ФППК-2008», Черноголовка, 2008; XLVII международной конференции «Актуальные проблемы прочности», Н. Новгород, 2008; VII международной научной конференции «Перспективные технологии», Волгоград, 2009; «15th International conference on the strength of materials ICSMA15», Dresden, Germany, 2009; «III International Conference DFMN-2009», Moscow, 2009; «XIX Петербургских чтениях по проблемам прочности», С-Петербург, 2010; «VI Международной конференции ФППК-2010», Черноголовка, 2010; VIII международной конференции «Перспективные технологии», Алматы, Казахстан, 2011; 51-й международной конференции «Актуальные проблемы прочности», Харьков, Украина, 2011; «VII международной конференции ФППК-2012», Черноголовка, 2012; «XX Петербургских чтениях по проблемам прочности», Санкт-Петербург, 2012; «17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, ICCGE-17», Warsaw, Poland, 2013; «5-ой международной конференции DFMN-2013», Москва, 2013; X Международной конференции «Перспективные технологии», Алматы, Казахстан, 2013; XI международной конференции «Перспективные технологии», Курск, 2014; «8-й международной конференции ФППК-2014», Черноголовка, 2014; «Collaborative Conference on Crystal Growth (3 CG) », Phuket, Thailand, 2014; ECCG-5, Bologna, 2015; XII International science conference «Advanced technologies, equipment and analytical systems for materials and nanomaterials», Almaty, Kazakhstan, 2015; «6th International Conference DFMN-2015», Moscow, 2015; LVII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», Севастополь, 2016; XV International Conference on «Intergranular and Interphase Boundaries in Materails» (iib-2016), Moscow, 2016; XIII

Международной конференции «Перспективные технологии» Курск, 2016; VII International Conference «Diffusion Fundamentals», MISiS, Moscow, 2017; «6th European Conference on Crystal Growth (ECCG-6)», Varna, Bulgaria, 2018; «X международной конференции ФППК-2018», Черноголовка, 2018; «Meeting on Photonics and Collaborative Conference on Crystal Growth EMN&3CG», Milan, Italy, 2019; «2nd International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering», University of Aveiro, Portugal, 2019; «VIII международная конференция DFMN 2019», Москва, 2019.

Приложения к диссертации содержат документы, включающие список тем, выполненных в рамках НИР и ОКР и вошедших в перечень ИФТТ РАН важнейших результатов и разработок готовых к практическому использованию, акты и протоколы, подтверждающие практическое использование результатов работы, а также копии дипломов и свидетельств о наградах на международных и национальных выставках.

Результаты, представленные в данной работе, были отмечены:

- 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 АПВVI», 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 Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ 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-МО-02-BNL-mod.01 – 2006-2008 гг., RUP1-1642-CG-06 – 2006 г.), Федеральной целевой программой «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (2007-2008 гг.), Программой ОФН РАН «Физика новых материалов и структур» (2003 – 2016 гг.).

По тематике диссертации успешно выполнен ряд опытно-конструкторских работ (ОКР) по заказу филиала ФГУП «Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры» НИИ стартовых комплексов им. В. П. Бармина: «Проведение совместных экспериментов на аппаратуре ПОЛИЗОН-2 в ходе полета на КА «ФОТОН-М». Также выполнен ряд научно-исследовательских работ (НИР) по заказу филиала ФГУП «Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры» - НИИ стартовых комплексов им. В. П. Бармина: «Исследования структуры, однородности состава и физических свойств полупроводниковых кристаллов, выращенных на установке «Полизон-М» при проведении совместных российско-европейских экспериментов в ходе полета КА «Фотон-М» №3 и выращенных на Земле в послеполетном эксперименте» (договор № 781-08), 2008 г.; «Проведение исследований структуры, однородности состава и физических свойств полупроводниковых кристаллов, выращенных на КА «Фотон-М» №3. Сравнительный анализ свойств полетных и наземных кристаллов» (договор № 811-09), 2009 г, «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 и научно-прикладных исследований и экспериментов по отработке опытно-промышленных технологий получения полупроводниковых материалов в космосе» (договор №1037-13) 2013г.

Публикации: по материалам диссертации опубликовано 30 статей в рецензируемых научных журналах, которые входят в список журналов, рекомендуемых ВАК для защит диссертаций, 1 монография, получено 13 патентов РФ на изобретения.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, приложений. Диссертация содержит 259 страниц текста, 141 рисунок и 12 таблиц. Список литературы включает 296 наименований.

Благодарности. Автор выражает признательность д.т.н. Колесникову Н. Н. за моральную поддержку и полезные советы при написании работы, чл.-корр. РАН, д.т.н. Карпову М. И., д.т.н. Емельченко Г. А., д. ф.-м. н. Аронину А. С. - экспертам, взявшим на себя труд оценить мою многолетнюю научную работу по публикациям, моим коллегам и соавторам, сотрудникам лаборатории, всегда поддерживающим меня и мою работу, д.т.н. Б.А. Гнесину за неоценимую поддержку и профессиональную помощь в проверке гипотез и предположений, за приобретенный опыт экспериментатора. Автор выражает признательность всем своим соавторам и всем сотрудникам российских и зарубежных научно-исследовательских организаций и университетов, принимавшим участие в тестировании состава, структуры и свойств кристаллов, исследуемых в работе.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** приводится краткий обзор литературы по тематикам, затрагиваемым в диссертации, показана актуальность выбранной темы, определены цели и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость работы, перечислены методологические подходы и методы исследований, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, описана апробация результатов, показана достоверность полученных результатов и выводов.

Глава 1. Фазовые и структурные превращения в кристаллах галогенидов металлов, связанные с пластической деформацией, обработкой давлением, термообработкой.

В первой главе были исследованы процессы статической рекристаллизации в чистых и легированных кристаллах KCl при низких температурах, от комнатной до $0.57T_m$ (T_m - температура плавления), влияние последеформационного старения на рекристаллизацию кристаллов KCl, содержащих стронций, исследованы текстуры ШГК. Показано, что вначале происходит рост новых зерен двойниковых ориентаций, затем зерна растут путем миграции большеугловых границ общего типа. Было экспериментально установлено, что процесс рекристаллизации удается затормозить за счет добавления Sr^{2+} на уровне сотых процента. В ходе старения при комнатной температуре из пересыщенного раствора выделяются сложные

хлориды калия-стронция $KCl \cdot 2SrCl_2$, которые осаждаются по границам двойниковых зерен, тормозя процесс рекристаллизации. Тем самым, благодаря легированию удается повысить механическую прочность в 1.5 раза по сравнению с чистым KCl и увеличить ее еще в 1.5 раза при ПД. При этом, прирост механических свойств $KCl:Sr$, полученный при ПД, сохраняется, в то время как в нелегированном KCl прочность уменьшается до величин, характерных для монокристаллов, в течение 2х месяцев после деформации.

Была экспериментально исследована деградация механических свойств кристаллов щелочных галоидов связанная с влажностью, обнаружено формирование и растворение кристаллогидратов в кристаллах $KCl:Sr$, приводящее к разрушению кристаллов по границам зерен. Предложены конкретные режимы ТО для предотвращения появления кристаллогидратов, что позволило существенно уменьшить гигроскопичность, избежать проникновения влаги в границы зерен и разрушения, и сохранить упрочнение, приобретенное за счет ПД.

Исследованы микроструктура и текстуры после ПП под высоким давлением кристаллов KCl , чистых и легированных стронцием. Было установлено, что в результате приложения давления от 19.5 до 21 кбар в кристаллах происходит неполное ПП из кристаллической решетки типа $NaCl$ (B1) в структуру типа CsI (B2). Превращение носит мартенситный характер, и доля материала, претерпевшего превращение, растет с увеличением давления. Методом РФА было впервые показано, что обратный переход после снятия давления происходит не полностью, в кристаллах при нормальном давлении сохраняется фаза B2, которая не исчезает со временем.

В работе представлены новые исследования рекристаллизации при комнатной температуре в кристаллах KCl и $KCl:0.05 \text{ вес}\%Sr$ после обработки высоким давлением. Анализ полюсных фигур было показал, что после снятия давления в кристаллах сохраняется исходная кубическая ориентация $\{001\}\langle 100 \rangle$, а с течением времени появляются зерна двойников по отношению к исходной ориентации, из которых затем путем миграции участков границ растут новые зерна с высокоугловыми границами общего типа. Процесс рекристаллизации в легированных кристаллах сопровождается старением, в ходе которого, как и после ПД, выделяется фаза $KCl \cdot 2SrCl_2$, а также фаза $\alpha-SrCl_2$.

После ПП 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 $KCl:Sr$ после ПП под давлением идут в 3-4 раза медленнее, чем после ПД. С помощью исследований диффузного рассеяния рентгеновских лучей показано, что это отличия обусловлены различиями во взаимодействии дефектов кристаллической решетки с примесью.

Исследован механизм стимулированного ПД перехода из кубического в орторомбический дифторид свинца, и показано, что это переход имеет диффузионный характер и развивается по типу зародание-рост.

Была исследована локализация ПД при степенях деформации $\varepsilon=0.5-2\%$, в интервале скоростей деформаций от $\dot{\varepsilon} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ до 10^{-4} с^{-1} при температурах деформации $0.5-0.88T_m$ кристаллах LiF, KCl.

В первой главе исследованы процессы, связанные с ПД, ФП под воздействием ОВД или ПД, рекристаллизацией и старением кристаллов диэлектриков, таких как KCl, KCl:Sr, LiF, PbF₂. Показано влияние этих процессов на микроструктуру, текстуру, фазовый состав и механические свойства этих кристаллов.

Глава 2. Фазовые и структурные превращения в керамических материалах полученных из нано- и микро- порошков халькогенидов металлов.

Во второй главе рассмотрено получение керамических материалов из нанопорошков соединений АІВVI.

Одним из способов получения кристаллических материалов для применения в разных областях техники стало порошковое производство – прессование материалов из микропорошков, среди соединений АІВVI – это, преимущественно, ZnS и ZnSe. Однако свойства прессованных керамик обычно ниже, чем у монокристаллов, в частности, из-за высокой пористости, а их производство требует сложного дорогостоящего оборудования, газостатов, оборудования для изостатического прессования, спекания.

Предпосылки для создания технологии прессования керамик на основе нанопорошков возникли в связи с тем, что для получения объемных материалов АІВVI с использованием порошковой технологии желательнее снизить температуру прессования, чтобы избежать разложения, окисления соединений, понизить затраты на изготовление керамики.

Нанопорошки, которые были получены до начала этой работы и в этой работе, составов CdTe, CdZn_{1-x}Te_x, ZnSe_{1-x}Te_x 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 и залечиванию пор даже при относительно низкой температуре.

Нанопорошки получали методом осаждения из газовой фазы с использованием установки, разработанной в нашей лаборатории. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, а также изображениям в просвечивающем электронном микроскопе, размеры частиц составляли 5-10 нм в нанопорошке CdTe. Осажденные порошки CdTe состояли из смеси метастабильной

гексагональной и стабильной кубической фаз, относительное количество которых 1:4. Дальнейшие исследования показали, что количество гексагональной фазы в материале после прессования уменьшается с увеличением давления прессования и также зависит от времени под нагрузкой. Был разработан метод холодного прессования (ХП), при комнатной температуре, без смазок и связующих веществ, который позволил получить полностью однофазную керамику плотностью не менее 95% рентгеновской расчетной плотности с однородным распределением зерен в объеме образцов, со средним размером 8-10 мкм. Керамический материал имеет острую текстуру $\{001\}\langle hk0\rangle$, несвойственную прессованным материалам. Предложен режим ХП, который стимулирует 100% ФП в объеме в решетку сфалерита. Этот результат является важным, поскольку кристаллы с кубической симметрией решетки оптически изотропны, что требуется для оптических применений. Микротвердость керамики из нанопорошка после прессования в интервале температур 20-200°C составляет 1460 МПа, что втрое выше, чем у монокристаллов CdTe и вдвое выше, чем у керамики из микропорошка. Электросопротивление керамики из нанопорошка CdTe находится на уровне самых высокоомных монокристаллов CZT, выращенных из расплава, имеющих электросопротивление $\approx 10^{10}$ Ом·см. Светопропускание прессованной керамики в диапазоне длин волн 6-25 мкм на 10% ниже, чем у монокристаллов. Поскольку размеры зерна в прессованной керамике не превышают значений длин волн в исследуемом диапазоне, рассеяние довольно равномерно и не зависит от длины волны.

По своим характеристикам полученный керамический материал не уступает кристаллам, он может быть использован для детекторов ионизирующих излучений. При этом, стоимость его приготовления в несколько раз ниже, чем монокристаллов из расплава.

На основе методики получения нанопорошков бинарных соединений АПВVI были разработаны методики осаждения нанопорошков тройных соединений с использованием той же установки для осаждения нанопорошков из паровой фазы. Внешние параметры процесса получения нанопорошка тройного соединения несколько отличались от условий получения нанопорошка бинарного CdTe, что отражено в соответствующих патентах на изобретение по получению нанопорошков $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и $ZnSe_{1-x}Te_x$ и керамики из них.

Были выбраны некоторые составы, характеристики которых являются наиболее востребованными, например, $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$, также обозначаемый CZT, известный как материал для детекторов, работающих без охлаждения при комнатной температуре. 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 увеличении

содержания цинка в составе источника в зоне осаждения образуется смесь CdTe и соединений $Cd_{1-x}Zn_xTe$ различного состава. Содержание Zn в ТР на основе кубического CdTe было рассчитано из порошковых дифрактограмм, в соответствии законом Вегарда для ТР с использованием параметра решетки, полученного в эксперименте. Содержание цинка также контролировалось пробами микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Как и в случае нанопорошка CdTe, в нанопорошках CZT содержится смесь стабильной кубической и метастабильной гексагональной фаз $Cd_{1-x}Zn_xTe$, а также избыточный теллур. Соотношение этих фаз зависит, главным образом, от состава источника испарения и от условий испарения и осаждения. Керамический материал из нанопорошка $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$, состоящего из частиц диаметром 10-15 нм, получали методом ХП, аналогично разработанному для прессования нанопорошка CdTe. В данном случае в керамике после ХП оставалось некоторое количество гексагональной фазы, которая переходит в решетку сфалерита при последующем отжиге при 300°C в течение 30 мин. Предполагается, что ФП не завершается при комнатной температуре не только из-за меньших давлений, испытываемых керамикой, состоящей из смеси фаз, но и из-за более низкой энергии дефектов упаковки (ДУ) в CZT по сравнению с чистым CdTe, препятствующей их стягиванию. Керамика из нанопорошка $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ после прессования имеют аксиальную $\langle 100 \rangle$ и кубическую $\{001\} \langle 100 \rangle$ текстуру, которая выражена слабее, чем в CdTe, ее рассеяние увеличивается в процессе отжига, и затем она исчезает. Электросопротивление керамики $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ находится на уровне 10^{10} Ом·см. Микротвердость вдвое больше, чем у монокристаллов того же состава, и составляет 1550 МПа.

В работе также были получены нанопорошки селенида цинка, который используется в ИК-оптике благодаря низкому коэффициенту поглощения в широком диапазоне пропускания и высоким механическим свойствам, а также имеет высокий потенциал для использования в светодиодах, благодаря высокой собственной ФЛ и сравнительно низкой цене. Он также хорошо известен как материал, используемый в дозиметрах и детекторах рентгеновского излучения, эффективность светоизлучения которого увеличивается за счет легирования некоторыми добавками, в особенности, Te.

В связи с практической значимостью материалов ZnSe(Te) была разработана технология получения нанопорошков $ZnSe_{1-x}Te_x$ ($x=0.08-0.12$). Параметры получения нанопорошка и керамики из него были выбраны экспериментально и отличались от соответствующих режимов для теллурида кадмия и теллурида цинка-кадмия. Особенностью этого соединения было различие нанопорошков, осаждаемых при разных температурах, по составу и размеру частиц в условных трех зонах: холодной зоне I ($20^\circ C < T < 100^\circ C$), средней зоне II ($100^\circ C < T < 200^\circ C$) и зоне III ($T=200^\circ C$). Наибольшее количество кубической фазы было в самой горячей зоне, где также наблюдали самые крупные частицы нанопорошка диаметром 35 нм. Для получения керамики

были выбраны экспериментально режимы прессования и отжига. Как и в описанных выше случаях получения керамики из нанопорошков АПВІ, компактирование проводили при комнатной температуре без связующих веществ и смазок. Плотность полученной керамики $ZnSe(Te)$ из нанопорошков зон II и III составляла 95% расчетной плотности монокристалла. Компактирование нанопорошка приводит к уменьшению доли гексагональной фазы, однако, некоторая ее часть остается в образцах после прессования. Были предложены методики ТО для каждого из 3х типов керамики, обеспечившие полный переход в кубическую фазу. В ходе отжига наблюдается рост зерна, так в керамике из нанопорошка зоны III средний размер зерна увеличивается до 320 нм. В материале из этой зоны самый низкий энергетический барьер для перехода в кубическую фазу и самое однородное распределение зерен по размерам в конечном состоянии.

В керамике $ZnSe_{1-x}Te_x$ были проведены исследования ФЛ при комнатной температуре с использованием He-Cd лазера в качестве источника излучения. Интенсивность свечения возрастает с увеличением концентрации Te в керамическом материале, изготовленном из нанопорошка. После отжига интенсивность ФЛ увеличивается, и ее зависимость от содержания теллура становится еще более заметной. Были экспериментально найдены условия прессования и отжига, которые обеспечили получение керамики из нанопорошков $ZnSe_{1-x}Te_x$ с высоким выходом ФЛ и пропусканием на уровне монокристаллов в видимом диапазоне.

В ряду халькогенидов металлов, исследованных в данной работе, отдельное место занимает теллурид свинца, узкозонный полупроводник с кубической решеткой типа NaCl, который успешно используется в термоэлектрических приборах. В данной работе путем прессования микропорошков PbTe при температуре 300°C на воздухе был получен плотный поликристаллический материал, механическая прочность и твердость которого находятся на уровне монокристаллов. С помощью термообработки удалось повысить электропроводность керамики в 40 раз, а подвижность носителей (дырок) в 15-20 раз за счет уменьшения концентрации структурных дефектов и роста рекристаллизованных зерен. Изотермический отжиг керамики PbTe позволяет повысить предельную деформацию при комнатной температуре до 20%, что почти в 7 раз выше, чем у монокристаллов. Было показано, что окисление керамики приводит к снижению концентрации и подвижности свободных дырок за счет образования фазы $PbTeO_3$, что приводит к увеличению электросопротивления по сравнению с образцами, отожженными в вакууме и атмосфере аргона. Преимуществами керамики по сравнению с монокристаллом является ее меньшая стоимость и постоянство стехиометрического состава в любом получаемом объеме. Ее электрические и механические свойства, полученные в результате предложенных режимов прессования и ТО, позволяют использовать ее в тех же целях, что и монокристаллы PbTe.

Глава 3. Структура и свойства монокристаллов теллурида цинка-кадмия, выращенных из расплава в условиях гравитации и микрогравитации

В вводной части Главы 3 рассматриваются характеристики кристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$, в первую очередь, возможность управления шириной запрещенной зоны этих ТР за счет изменения соотношений концентрации элементов. Эта возможность представляет практический интерес, например, для основных применений – в детекторах ионизирующих излучений, в качестве проходной и выводящей, фокусирующей лазерной оптики ИК диапазона, оптических фильтров.

В этой связи рассматриваются достоинства и недостатки различных методов выращивания из расплава кристаллов CZT и обсуждается влияние условий невесомости на процессы кристаллизации и расплава.

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 $Cd_{1-x}Zn_xTe$, выращенных методом движущейся зоны растворителя в наземных условиях и на борту космических аппаратов серии Фотон-М. Этот метод предполагает наличие зоны расплава, обогащенной Те. Наличие жидкой зоны растворителя позволяет заметно снизить температуру на фронте кристаллизации. В данном случае протяженность движущейся зоны составляет 25-26 мм, температура на межфазной границе ликвидус-солидус около $780^{\circ}C$. Скорость движения зоны, соответственно, эквивалентная скорости вытягивания кристалла, была 0.3 мм/ч, скорость охлаждения кристалла с печью составляла $50^{\circ}C/ч$. Выращенные кристаллы имели диаметр 32 мм и их длина составляла 42-43 мм. Такую же схему использовали для выращивания кристаллов с составом $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ на борту космического аппарата Фотон-4М. Было установлено, что в условиях микрогравитации, когда отсутствует конвекция, связанная с земным притяжением, и процесс перемешивания расплава преимущественно диффузионный, распределение компонентов по оси и радиусу слитка однороднее, чем в наземном образце. Удельное электросопротивление образцов измеренное зондовым методом, 10^9 Ом · см в образцах из космоса и $6 \cdot 10^8$ Ом · см в наземных образцах. Следует отметить, что разброс значений электросопротивления вдоль оси роста в наземных образцах был примерно на порядок, тогда как в образцах, выращенных на орбите, различия 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. РФА образцов, выращенных на борту Фотон-4М, показал наличие одной фазы с кубической решеткой, параметр элементарной ячейки которой соответствует

составу ТР цинка в решетке теллурида кадмия $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ (Рис. 1). Результаты рентгеноструктурного анализа - съемки лауэграмм и кривых качания показали высокое структурное совершенство кристаллов, выращенных в условиях микрогравитации (Рис. 2, Рис. 3). В то же время, в кристаллах того же состава, выращенных в наземных условиях, наблюдается разориентация зерен относительно оси роста (Рис. 4).

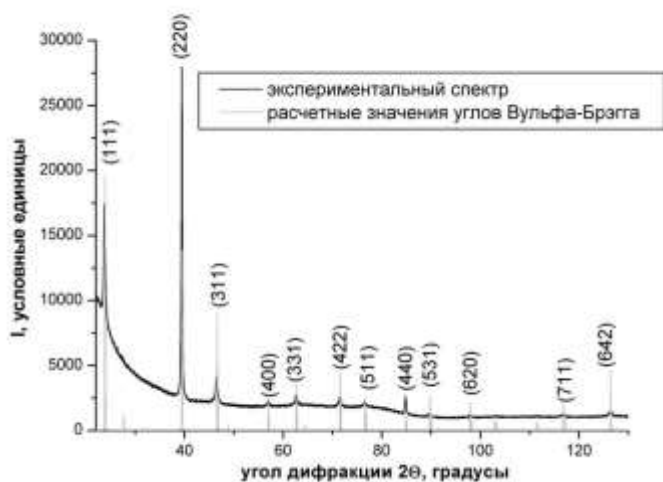


Рис. 1. Дифрактограмма образца кристалла $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$, выращенного на борту Фотон-4М.



Рис. 2. Лауэграмма кристалла CZT, выращенного на борту Фотон-4М.



Рис. 3. Образец кристалла $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$, выращенного в космосе. Показана ориентация плоскостей среза.

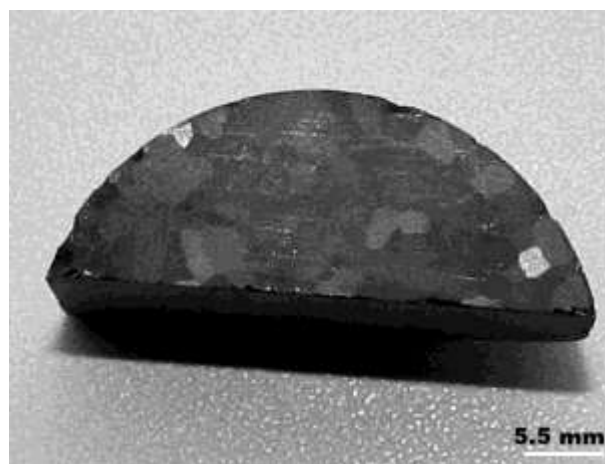


Рис. 4. Образец кристалла $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$, выращенного в наземных условиях. Видны субзерна различных ориентаций.

Одной из самых серьезных проблем при выращивании кристаллов CZT из расплава является выделение частиц свободного теллура при кристаллизации. Обычно применяемые для решения этой проблемы послеростовые ТО позволяли в некоторых случаях уменьшить размеры частиц, но при этом их плотность в объеме увеличивалась. При выращивании кристаллов CZT в условиях невесомости снижается концентрация включений теллура и в 3-4 раза уменьшается их средний размер. Это приводит к повышению светопропускания в ИК диапазоне.

Исследованные структура и свойства кристаллов, выращенных в космических условиях, показали, что они могут быть использованы для детекторов ионизирующих излучений и в ИК оптике.

Глава 4. Фазовые и структурные превращения в кристаллах халькогенидов галлия и других слоистых полупроводников

В работе исследованы кристаллы GaSe, выращенные в ЛФХОК ИФТТ РАН методом вертикальной зонной плавки под давлением аргона (ВЗПД). Разработанный в нашей лаборатории метод ВЗПД имеет ряд преимуществ. В первую очередь, этот метод позволил увеличить скорость выращивания кристаллов в 10 раз по сравнению с традиционным методом роста кристаллов селенида галлия из расплава по Бриджмену. Это позволило получать монокристаллы высокого качества диаметром 10-20 мм и длиной до 100 мм, что в 3-4 раза превышает размер ранее выращенных кристаллов GaSe.

Кристаллы из расплава выращивались из предварительно синтезированного материала в графитовом тигле под давлением аргона 9 атм, которое было выбрано экспериментально, чтобы подавить диссоциацию и свести к минимуму массовые потери. Качество кристаллов контролировалось съемкой лауэграмм с поверхности скола, кривыми качания, полученными с использованием двухкристального дифрактометра, полюсными фигурами. Согласно результатам РФА, полученные кристаллы имеют гексагональную решетку R6(174) с параметрами $a = 3.749\text{\AA}$, $c = 15.907\text{\AA}$ (00-037-0931 PDF-2). Было показано, что при вытягивании из расплава может наблюдаться послойный или дендритный рост кристаллов. Это зависит от скорости вытягивания и градиента температуры на фронте кристаллизации.

При скорости вытягивания 1-9 мм/ч наблюдается послойный рост, как показано на Рис. 5. При скоростях 10 мм/ч и выше наблюдается дендритный рост, как показано на Рис. 6. Послойный рост кристаллов определяется атомной упаковкой кристаллов GaSe в форме треугольных доменов на плоскости типа (0001). При дендритном росте наблюдается перераспределение компонентов, и в среднем, наблюдается небольшой избыток галлия в соотношении Ga:Se 1.08:1. Выращенные в режиме послойного роста монокристаллы имели коэффициент светопропускания ~70% в ИК диапазоне длин волн от 2 до 18 мкм, это вдвое выше светопропускания кристаллов с неоднородностью состава и высокой плотностью структурных дефектов. Измерения проводили на пластинках толщиной 3 мм.

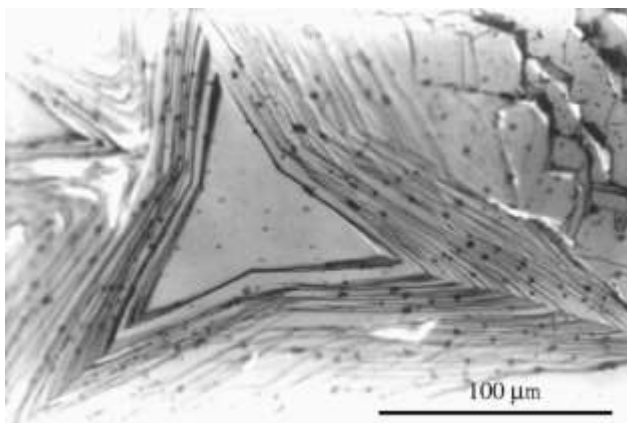


Рис. 5. GaSe, послойный рост.

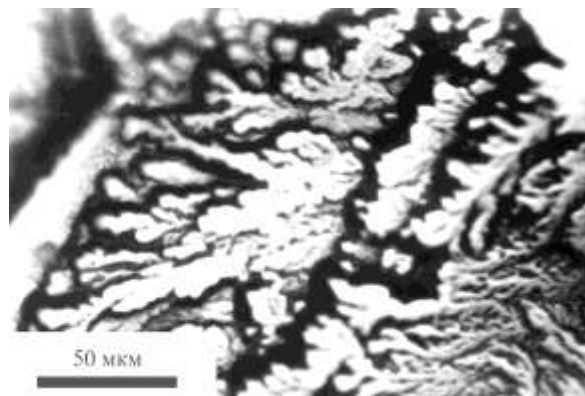


Рис. 6. GaSe, дендритный рост.

Дендритный рост описывается моделью ограниченной диффузией агрегацией кластеров (ОДА), или DLA, впервые предложенной Виттенем Т. и Сандером Л. Как следствие роста в режиме ОДА, дендриты имеют фрактальную, т.е. нецелую размерность, которая совпадает с размерностью двумерных модельных кластеров ОДА. Фрактальная размерность не совпадает с евклидовой, это количественная характеристика заполнения пространства фрактальным объектом. Дендрит, который мы считаем двумерным, в силу того, что его высота составляет несколько нм, диаметр не меньше 10 мкм, имеет фрактальную размерность $D = 1.7$. Эта размерность, которую принято называть клеточной размерностью, была рассчитана путем подсчета числа квадратных клеток

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

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.

Еще один практически важный вопрос, рассматриваемый в работе, это возможность легирования кристаллов GaSe изовалентными и неизоэлектронными добавками для изменения свойств этих кристаллов. В последнее время актуальным стало легирование, которое оказывает влияние на совокупность коэффициентов нелинейной восприимчивости (КНВ) второго порядка, определяющих эффективность многофотонных процессов параметрического преобразования частоты (ППЧ) в нелинейных кристаллах. В качестве легирующей добавки была выбрана сера. 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. При этом выращивание кристаллов GaSe, легированных серой, связано с еще большими сложностями, чем рост чистого GaSe, поскольку сера является сильно летучим компонентом. В данной работе были выращены кристаллы $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ в полном диапазоне концентраций серы ($x = 0; 0.3; 0.5; 0.7; 1$). Синтез веществ проводили 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 $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ методом вертикальной зонной плавки под давлением аргона 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. РФА порошков приготовленных из выращенных кристаллов показал, что образцы с содержанием 30, 50, 70 ат.% серы являются твердым раствором. Соответственно, параметры кристаллической решетки a и c изменялись линейно, уменьшаясь с увеличением концентрации серы. Спектры светопропускания $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ в ИК и субмикронном диапазоне, измеренные с помощью спектрофотометров Specord-M80 и Specord-M40 на пластинках толщиной 0.35 мм, показали высокое пропускание кристаллов, не ниже 60%, что находится на уровне чистого GaSe. Рассчитанные по краю фундаментального поглощения значения энергий запрещенной зоны составляли: для $\text{GaSe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ $E_g = 2.2$ эВ, для $\text{GaSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ $E_g = 2.4$ эВ, для $\text{GaSe}_{0.3}\text{S}_{0.7}$ $E_g = 2.6$ эВ. Экспериментальные значения ширины запрещенной зоны были получены при комнатной температуре с погрешностью ± 0.1 эВ. Они хорошо согласуются с соответствующими значениями, полученными из спектров ФЛ. Измерения ФЛ проводили при температурах 4.2, 10, 50, 100, 150 К, используя He-Cd лазер. Все образцы демонстрируют интенсивную ФЛ при низких температурах (4.2–10 К). При температуре 100К и выше наблюдалось сильное гашение ФЛ. С ростом концентрации серы в ФЛ спектрах происходит сдвиг пиков в сторону больших энергий от 2 до 2.6 эВ. Таким образом, с помощью легирования серой удается получить ряд варизонных полупроводников из семейства халькогенидов галлия, свойства которых можно контролировать составом, сохраняя симметрию кристаллической решетки, и не внося в нее больших искажений, приводящих к внутренним напряжениям и дефектам в кристаллах.

В работе рассматривается целесообразность и возможность легирования GaSe другими добавками. Из анализа имеющихся литературных данных следует, что повышения нелинейности можно достичь за счет введения Eg в состав шихты при выращивании кристаллов GaSe из расплава. Эффективность эрбия в улучшении нелинейных свойств становится заметной, если Eg находится в ТР, однако, растворимость в матрице селенида галлия очень низкая. Поэтому в данной работе были исследованы возможности повышения растворимости эрбия в матрице GaSe и предложена новая методика синтеза и роста из расплава. Из

предварительно синтезированного из чистых элементарных компонентов материала был выращен из расплава методом безградиентной кристаллизации в горизонтальной печи в вакууме кристалл GaSe с содержанием 1 ат% Er. В результате выращивания легированного кристалла из расплава была получена основная фаза ϵ -GaSe с параметрами решетки $a = 3.740\text{\AA}$, $c = 15.908\text{\AA}$, что соответствует растворению 0.1 ат%Er в решетке GaSe. Табличные значения параметров решетки ϵ -GaSe $a=3.740\text{\AA}$, $c=15.919\text{\AA}$ (01-080-2271 PDF-2). Полученная концентрация Er (02-0930 JCPDS) в ТР в 2.5 раза превосходит его растворимость в GaSe, наблюдавшуюся ранее. Точность экспериментального измерения параметров решетки в данной работе 0.002\AA . Помимо этого, в кристалле содержится кубическая фаза Er_2Se_3 $Fm\bar{3}m$ (225) с параметром решетки $a=5.71\text{\AA}$ (03-065-5593 PDF-2). Ее количество составляет 0.9 об% (Рис. 7). Несмотря на ее малое количество, меньше 1 об%, фаза определяется в матрице GaSe методом РФА, поскольку в обеих фазах есть кристаллографические текстуры. Кроме того, близкие значения ряда межплоскостных расстояний в двух решетках указывают на ориентированный рост. Из экспериментальных данных можно заключить, что сопрягаемые направления и плоскости образуют эпитаксиальную пару GaSe/ Er_2Se_3 с ориентационными соотношениями (OC) фаз $(0001)/(111)$ и $[11\bar{2}0]/[\bar{1}10]$. Сравнение данных РФА с результатами МРСА показали, что две фазы кристаллизуются в виде псевдо-двойной эвтектики GaSe+ Er_2Se_3 с разным соотношением фаз. Частицы содержащей эрбий фазы имеют размеры 8-10 мкм, и их доля от общей площади составляет 0.8-1 об%, что хорошо согласуется с результатами РФА. С помощью съемки Лауэ было показано, что выращенный из расплава GaSe:Er представляет собой монокристалл (Рис. 8). Выращенные кристаллы GaSe: 1 ат% Er имеют размеры 10x7x5 мм, что в несколько раз крупнее полученных ранее такого же состава.

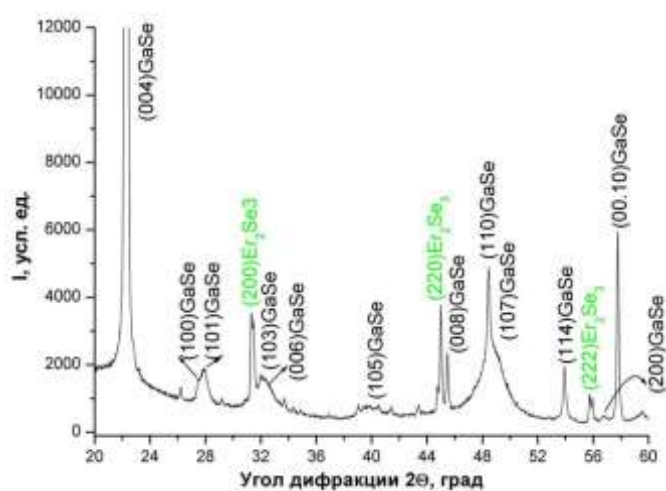


Рис. 7. Фрагмент дифрактограммы кристалла GaSe:1 ат% Er выращенного из расплава в горизонтальной печи.



Рис. 8. Лауэграмма кристалла GaSe:1 ат% Er выращенного из расплава в горизонтальной печи.

Было показано, что в кристаллах селенида галлия присутствуют ДУ, что связано с наличием 2-3 об.% политипов: δ -GaSe (00-071-0375 PDF-2) и γ -GaSe (03-065-0222 PDF-2), определяемых в матрице ϵ -GaSe методом рентгенофазового анализа.

Исследования морфологии монокристаллов GaSe:Er показали, что кристаллы растут послойно, образуя треугольные домены, наблюдаемые в световом микроскопе, подобно тому, как это наблюдались в чистом GaSe, выращенном методом вертикальной зонной плавки. Была измерена микротвердость по Виккерсу чистых монокристаллов GaSe и монокристаллов GaSe:1at% Er на сколе (001) при комнатной температуре. Микротвердость легированного эрбием кристалла HV = 410 МПа, что почти вдвое выше, чем для чистого GaSe HV = 240 МПа. Заметное увеличение микротвердости связано с упрочнением при образовании ТР замещения GaSe:Er и с присутствием частиц кубической фазы Er₂Se₃, более твердой, чем матрица GaSe.

Было впервые исследовано ПП из гексагональной в моноклинную кристаллическую решетку монокристалла теллурида галлия. Выращенный из расплава монокристалл GaTe с гексагональной решеткой превращается в течение 12 месяцев в монокристалл с моноклинной решеткой с сохранением инвариантной плоскости. Превращение наблюдалось по изменению дифракционных картин Лауэ с течением времени.

В четвертой главе также рассмотрены возможности измерения микро- и нанотвердости кристаллов халькогенидов галлия. Поскольку халькогениды галлия склонны к расслоению, изгибанию, растрескиванию, с трудом поддаются резанию и полировке, то из них практически невозможно изготовить образцы для стандартных механических испытаний на растяжение, сжатие или изгиб. В этой связи микро- и нанотвердость как неразрушающие методы исследования механических свойств халькогенидов галлия представляют интерес.

В последнем разделе главы рассмотрено получение и свойства еще одного слоистого кристалла - полупроводника CrNb₃S₆. Методом монокристалльной рентгеновской съемки и методом рентгеновской порошковой дифрактометрии впервые показано, что методом газового транспорта получены однофазные монокристаллы CrNb₃S₆ с полностью упорядоченной гексагональной фазой с параметрами решетки $a = 5.74 \text{ \AA}$, $c = 12.13 \text{ \AA}$. Температура Кюри, измеренная методом ВЧ потерь в переменном магнитном поле, составила $T_c = 115 \text{ K}$.

Заключение

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, ТО, условиями хранения,

главным образом, температурой и влажностью воздуха, в неметаллических системах, таких как ЩГК, кристаллы халькогенидов металлов AIBVI 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 вклад в исследование процессов рекристаллизации, ПП, образования и растворения фаз в твердом состоянии в перечисленных кристаллах, новые представления о дендритном росте в халькогенидах галлия. 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 KCl 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 процессы старения идут после ПД и после ПП, при этом, 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 $+25^\circ\text{C}$ в легированных Sr кристаллах KCl после ПД образуются кристаллогидраты $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которые вызывают охрупчивание, выпадая по границам рекристаллизованных зерен. Предложены режимы ТО, которые предотвращают появление кристаллогидратов, и позволяют сохранить упрочнение и целостность деформированных кристаллов.

2) Методом осаждения из пара получены нанопорошки бинарных и тройных соединений CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ и $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$, 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 AIIIBVI может заменить монокристаллы в ряде применений, например, как материал детекторов, поскольку по электросопротивлению она

сравнима с высокоомными монокристаллами, имеет в 3 раза более высокую механическую твердость, а ее себестоимость в несколько раз меньше.

3) Кристаллы $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 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 однороден в сравнении с наземным кристаллом, выпавшие преципитаты теллура в 4-5 меньше, чем в наземных образцах, их концентрация ниже в 3-4 раза, что приводит к повышению светопропускания в ИК диапазоне. Благодаря высокой чистоте, кристаллическому совершенству, высокому электросопротивлению (10^9 Ом·см) выращивание кристаллов CZT на борту космических аппаратов было включено в программу дальнейших исследований для получения материалов детекторов ионизирующих излучений.

4) Разработаны условия выращивания чистых и легированных монокристаллов халькогенидов галлия методом вертикальной зонной плавки. Выращенные из расплава монокристаллы GaSe, легированные серой, образуют непрерывный ряд твердых растворов (ТР), имеющих более высокий выход ФЛ, чем у GaSe. Легирование GaSe серой позволяет создать 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 ТР, 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 GaSe в этих кристаллах.

Впервые исследованы дендриты в кристаллах GaSe, GaTe. Показано, что рост дендритов 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, АПВVI, АШВVI для дальнейшего практического применения.

Основные публикации по теме диссертации (статьи и патенты на изобретения)

1. Борисенко, Е. Б. Статическая рекристаллизация кристаллов КСl деформированных при повышенных температурах / Е. Б. Борисенко, Б. А. Гнесин, О. О. Лиханова, И. Б. Савченко // ФТТ. - 1995. - Т. 37, № 7. - С. 2029-2038.
2. 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.
3. Борисенко, Е. Б. Особенности рекристаллизации чистых и легированных стронцием кристаллов КСl / Е. Б. Борисенко, Б. А. Гнесин // ФТТ. - 1999. - Т. 41, № 2. - С. 259-264.
4. Борисенко, Е. Б. Рекристаллизация щелочно-галоидных кристаллов. Обзор / Е. Б. Борисенко // Материаловедение. - 1999. - Т. 11. - С. 23-32.
5. Борисенко, Е. Б. Влияние последеформационного старения на рекристаллизацию кристаллов КСl-SrCl₂ / Е. Б. Борисенко, Б. А. Гнесин // ФТТ. - 2000. - Т. 42, №7. - С.1261-1267.
6. Borisenko, E. V. Low-Temperature Static Recrystallization in Strontium Doped Potassium Chloride / E. V. Borisenko, B. A. Gnesin // Scripta Mater. - 2001. - V. 44. - P. 923-927.
7. Борисенко, Е. Б. Рекристаллизация и старение после неполного полиморфного превращения под давлением нелегированных и легированных стронцием кристаллов КСl / Е. Б. Борисенко, Б. А. Гнесин // ФТТ. - 2003. - Т. 45, № 5. - С. 826-832.
8. Борисенко, Е. Б. Влияние влажности и температуры выдержки в диапазоне -13 до +60°C на рекристаллизацию и старение пластически деформированных кристаллов КСl содержащих стронций / Е. Б. Борисенко, Б. А. Гнесин // ФТТ. - 2004. - Т. 46, № 9. - С. 1597-1601.
9. 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.
10. Kolesnikov, N. N. Structure and properties of CdTe ceramics produced through nanopowder compaction / N. N. Kolesnikov, V. V. Kveder, E. V. Borisenko, D. N. Borisenko, R. B. James // J. Cryst. Growth. - 2005. - V. 285. - P. 339-344.
11. Kolesnikov, N. N. CdTe Ceramics Based on Compression of Nanocrystal Powder / N. N. Kolesnikov, E. V. 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. 5522-0V-1-5.
12. Колесников, Н. Н. Фазовый переход вюрцит-сфалерит при холодном прессовании нанокристаллических порошков CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ / Н. Н. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. Kolesnikov, N. N. Semiconductor Ceramic Materials Produced from AIBVI Nanopowders / N. N. Kolesnikov, E. B. Borisenko, V. V. Kveder, D. N. Borisenko, A.V. Timonina, B. A. Gnesin // *Nanomaterials: New Research Developments .* - NY: Nova Publishers, 2008. - P. 49-65.
18. 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.
19. Колесников, Н. Н. Механические и электрические свойства керамики PbTe / Н. Н. 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.
20. 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.
21. 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.

22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. 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.
26. 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.
27. Borisenko, E. B. Crystal Growth of Cd_{1-x}Zn_xTe 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.
28. 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.
29. 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.
30. 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.
31. 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.

Патенты

1. Пат. 2278186 Российская Федерация, МПК С30В 28/02, С30В 29/48, В01J 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.
2. Пат. 2307785 Российская Федерация, МПК В82В 3/00. Способ получения нанопорошка теллурида цинка-кадмия с составом $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ / 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.
3. Пат. 2308061 Российская Федерация, МПК G02В 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.
4. Пат. 2318928 Российская Федерация, МПК С30В 28/02, С30В 29/48, В01J 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.
5. Пат. 2331905 Российская Федерация, МПК G02В 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.
6. Пат. 2336371 Российская Федерация, МПК С30В 11/00, С30В 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.
7. Пат. 2366910 Российская Федерация, МПК G01К 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.
8. Пат. 2402050 Российская Федерация, МПК G02В 5/20, В82В 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.
9. 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.

10. 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.

11. Пат. 2485217 Российская Федерация, МПК С30В 13/00, С30В 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.

12. Пат. 2519094 Российская Федерация, МПК С30В 29/46, В82В 3/00, В82У 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.

13. Пат. №2701832 Российская Федерация, МПК С30В 13/14, С30В 29/48, С30В 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. 10.04.2019, опубл. 01.10.2019, Бюл. № 28. - 10с.