

## **О Т З Ы В**

Официального оппонента

На диссертационную работу Чан Конг Кханя «Нестехиометрия и люминесцентные свойства кристаллического селенида цинка», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 – технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

### **1. Актуальность темы диссертации**

Диссертация Чан Конг Кханя посвящена актуальной проблеме – исследованию примесно-дефектного состояния материалов на основе высокочистого кристаллического селенида цинка в зависимости от условий их получения. Селенид цинка находит широкое применение в изделиях электроники и фотоники. Он используется для создания рентгеновских детекторов и прозрачных окон для мощных лазеров ИК диапазона. Монокристаллы селенида цинка, легированные d-элементами демонстрируют перспективные лазерные характеристики в ближнем и среднем ИК диапазонах. Несмотря на более чем 50 летнюю историю исследований селенида цинка, единого мнения о взаимосвязи между типом, концентрацией собственных точечных дефектов (СТД) и термодинамическими параметрами синтеза кристаллического селенида цинка к настоящему моменту нет.

Полученные автором данные по растворимости селена в нестехиометрическом высокочистом селениде цинка и согласование их с фотолюминесцентными характеристиками позволили построить обобщенную картину энергетических уровней в запрещенной зоне высокочистого селенида цинка, которая может быть использована для выбора параметров синтеза высокочистого селенида цинка с заданными свойствами.

Актуальность исследований примесно-дефектного состояния высокочистого кристаллического селенида цинка в зависимости от условий синтеза, составляющих основную часть диссертационной работы, не вызывает сомнений и подтверждается тем, что работа выполнялась при поддержке грантом РФФИ 15-13-10028 «Изучение фундаментальных закономерностей формирования лазерных сред и люминофоров

среднего ИК-диапазона на основе халькогенидов цинка, легированных d- элементами».

## **2. Научная новизна диссертационной работы**

**Научную новизну** диссертационной работы можно охарактеризовать тем, что впервые прямым физико-химическим методом изучена растворимость селена в нестехиометрическом селениде цинка со структурой сфалерита в условиях моно- и бивариантного равновесий и предложен оригинальный механизм дефектообразования, учитывающий последовательную трансформацию одних ассоциированных вакансионных дефектов в другие. Указанный механизм позволил автору дать правдоподобное описание зонной диаграммы селенида цинка и связать ее с измеренными люминесцентными характеристиками кристаллического препарата, впервые показав взаимосвязь отдельных полос люминесценции с нестехиометрией кристаллического  $s\text{-ZnSe}$ .

**Несомненный научный интерес** представляет впервые продемонстрированная возможность получения  $p\text{-}n$  перехода в тонкопленочных препаратах на основе селенида цинка за счет регулирования отклонения от стехиометрии.

## **3. Практическая значимость диссертационной работы**

Выполненная Чан Конг Кханем диссертационная работа обладает серьезной практической значимостью, заключающейся в получении данных справочного характера о растворимости селена в нестехиометрическом селениде цинка со структурой сфалерита. Разработанная методика прямого определения концентрации сверхстехиометрического селена в кристаллических препаратах селенида цинка позволила провести сравнительный анализ нестехиометрического состава высокочистых моно- и поликристаллических препаратов  $\text{ZnSe}$ , изготовленных в различных организациях Российской Федерации (ИХВВ РАН им. Г.Г.Девярых, НИИ «Материаловедения») и установить закономерности образования дефектов нестехиометрии в зависимости от способа получения кристаллических препаратов селенида цинка.

## **4. Достоверность и обоснованность результатов диссертационного исследования**

Обоснованность результатов обеспечивается применением комплекса методов анализа кристаллической фазы. Для анализа моно-, поликристаллов и тонкопленочных структур на основе высокочистого селенида цинка были использованы взаимодополняющие современные инструментальные методы химического и структурного анализа, такие как порошковая рентгеновская дифрактометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС), рентгено-флуоресцентный зондовый анализ, сканирующая электронная

электронная микроскопия, спектрофотолюминесцентный анализ. Все измерения проводились с использованием оборудования ведущих зарубежных производителей. Достоверность полученных данных обеспечивается статистическим массивом полученных данных, их воспроизводимостью и согласованностью с результатами теоретического расчета.

Данные и результаты диссертационной работы были представлены на ведущих научных международных конференциях в области роста кристаллов: 5th European Conference on Crystal Growth (ECCG5), E-MRS 2015 Spring Meeting, Symposium K: Transport and photonics in group IV-based nanodevices, 17<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17).

Кроме того, результаты, изложенные в диссертации, были опубликованы в следующих журналах: Journal of Crystal Growth, Crystal Research Technology, Thin Solid Films.

## **5. Общая характеристика работы**

Диссертация Чан Конг Кханя состоит из введения, пяти глав и заключения. Общий объем диссертации – 117 страниц, включая 49 рисунков, 19 таблиц и библиографию, содержащую 122 наименования.

Во введении автор дает характеристику актуальности работы, её научной новизне и практической значимости, достоверности и обоснованности приводимых результатов, изложены цели работы, описаны объекты и методы исследования. Приводится личный вклад автора, данные по апробации работы, а так же соответствие содержания работы паспорту специальности.

**В первой главе** приводится обзор литературы, содержащий в себе существующий взгляд на проблемы нестехиометрии в кристаллическом селениде цинка, методы получения и характеристики монокристаллов ZnSe, а также закономерности люминесценции от условий синтеза. Анализ литературных данных показал, что к моменту начала диссертационной работы в литературе полностью отсутствовала количественная информация о растворимости селена в селениде цинка; не определено положение границы области гомогенности фазы.

Анализ литературных данных об исследованиях люминесценции селенида цинка показал, что большая часть исследований выполнена с акцентом на влияние легирующих примесей. При этом вопросам влияния нестехиометрии на люминесцентные свойства кристаллов селенида цинка достаточное внимание не уделялось, так как надежных методов определения концентраций сверхстехиометрического селена в селениде цинка на момент начала работы не существовало.

В результате анализа сделанного обзора литературы автор пришел к обоснованному выводу об актуальности разработки метода определения сверхстехиометрического селена в селениде цинка и установления взаимосвязи методу отклонениями от стехиометрии и люминесцентными характеристиками высокочистых препаратов селенида цинка в связи с перспективностью их применения в качестве лазерных матрицы для лазеров среднего ИК диапазона.

**Во второй главе** дана характеристика материалов и реактивов, используемых в работе. Важным аспектом данного раздела является детальный анализ примесного и фазового состава основного объекта исследований – кристаллического селенида цинка. Автор показал, что несмотря на заявленную квалификацию ос.ч., по содержанию основного вещества промышленный препарат не удовлетворяет даже квалификации ч.д.а., так как содержание основной фазы составляет менее 95 мас.%. Поэтому была проведена дополнительная очистка, в результате которой конечная чистота однофазного препарата составила 99,99920 мас.% по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и 99,99971 мас.% по данным вторично-ионной масс-спектрометрии.

В данной главе описаны основные методические аспекты диссертационной работы. Детально описаны методики синтеза нестехиометрических препаратов в условиях моно- и бивариантных равновесий, методики определения концентраций примесей на уровне  $10^{-9}$ - $10^{-11}$  мас.% методами МС-ИСП и ВИМС, методики измерения спектров пропускания и фотолюминесценции.

Одним из ключевых разделов главы и диссертации в целом является раздел 2.3, посвященный разработке методики «извлечения» избыточного (сверхстехиометрического) селена из нестехиометрического селенида цинка. Благодаря теоретической проработке метода «извлечения», диссертантом были определены режимы «извлечения» избыточного селена, обеспечивающие определение концентрации сверхстехиометрического селена с пределом определения  $10^{-7}$  моль изб. Se/ моль ZnSe.

**В третьей главе** изложены результаты исследования растворимости селена в нестехиометрическом кристаллическом селениде цинка в условиях моно- и бивариантных равновесий. Автором впервые определена граница области гомогенности со стороны избытка селена в интервале температур 850-1173 К и показано, что линия солидуса носит ретроградный характер. Диссертантом впервые получены данные о растворимости селена в селениде цинка в условиях бивариантного равновесия  $S_{s-ZnSe}V$  при трех температурах. При анализе полученных результатов автор разработал оригинальную модель дефектообразования, согласно которой при растворении селена в селениде цинка образуются преимущественно электронейтральные дефекты

в виде ассоциатов вакансий в подрешетке цинка. При этом степень ассоциирования вакансий растет при повышении температуры и росте парциального давления пара селена.

Разработанная модель не только позволила адекватно описать полученные данные, но и объяснить результаты анализа спектров фотолюминесценции кристаллических препаратов селенида цинка, как номинально чистых, так и содержащих примеси в концентрациях, сопоставимых с концентрациями сверхстехиометрических компонентов. Предложенная диссертантом схема энергетических уровней собственных точечных дефектов на зонной диаграмме селенида цинка не была описана ранее и представляет самостоятельную ценность для разработки технологий различных материалов на основе ZnSe.

Весьма интересным представляется раздел 3.2, посвященный анализу характеристик кристаллических препаратов селенида цинка, получаемых в организациях РФ. Автор провел сравнительный анализ примесного, нестехиометрического состава и люминесцентных свойств препаратов из трех организаций, которые в разное время являлись лидерами в области отечественной технологии высокочистого селенида цинка. Было установлено, что с учетом современных высокочувствительных методов анализа (МС-ИСП и ВИМС) максимальная чистота кристаллических препаратов ZnSe, выпускаемых в настоящее время в РФ, составляет 99,9981 мас.%, и их получают по CVD технологии в Институте химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых РАН.

**В четвертой главе** приведены данные об исследовании наноразмерных тонкопленочных структур на основе селенида цинка. В данной главе особенно хочется выделить исследования по определению нестехиометрии наноразмерных пленок селенида цинка, напыленных на «холодную» (неподогреваемую) подложку. Автор выполнил очень сложное с экспериментальной точки зрения исследование, когда в пленках массой до 200 мг были проведены измерения состава с точностью  $10^{-2}$  %. Всесторонний анализ полученных пленок методами СЭМ, МС-ИСП, оптической спектроскопии, эффекта Холла позволил определить условия получения однофазных пленок селенида цинка с контролируемым отклонением состава от стехиометрического типа проводимости. Сформировав пленку твердого раствора  $ZnSe_{0,9}Te_{0,1}$ , которая обладала устойчивым *p*-типом проводимости, диссертанту удалось сформировать тонкопленочную структуру, которая обладала диодной вольт-амперной характеристикой.

Таким образом, в главе 4 была показана перспективность разработки дешевых прозрачных транзисторных матриц на органических и неорганических подложках на

основе наноразмерных тонкопленочных структур нестехиометрического селенида цинка и его твердых растворов.

**Пятая глава** диссертации посвящена анализу дефектообразования в нестехиометрических фазах соединений  $A^{II}B^{VI}$  со структурой сфалерита. Используя разработанную модель дефектообразования при растворении Se в *s*-ZnSe и экспериментальные данные о растворимости Te в нестехиометрических фазах *s*-ZnTe и *s*-CdTe, диссертант предложил обобщенную модель дефектообразования при растворении халькогена в нестехиометрических фазах соединений  $A^{II}B^{VI}$  со структурой сфалерита. Согласно данной модели при растворении халькогена в анализируемых фазах преимущественно образуются вакансионные дефекты в металлической подрешетке. Для некоторых фаз образуются ионизированные дефекты, для некоторых – преимущественно электронейтральные. Как и в случае фазы *s*-ZnSe концентрация ассоциированных электронейтральных дефектов в нестехиометрических фазах *s*-ZnTe и *s*-CdTe возрастает по мере повышения температуры и увеличении давления пара халькогена. В результате анализа было показано, что переход к электронейтральным ассоциатам приводит к уменьшению энтальпии реакции образования ассоциированных дефектов от эндотермической к сильно экзотермической реакции.

## **6. Основные замечания по работе**

1. В методической части в главе 2 приведено описание различных методов исследования, включая измерения спектров пропускания. В то же время в главе 4 описаны методические аспекты вакуумно-термического напыления тонких пленок. Такое построение не совсем удачно и нарушает логику структуры диссертации.
2. Автором получен большой объем данных по растворимости селена в нестехиометрическом селениде цинка, выведены уравнения, описывающие данные процессы. Однако автор за исключением средней ошибки в 17 отн.% не привел иной информации о корреляции полученного уравнения с экспериментальными данными.
3. В разделе 3.2 автор описывает результаты анализа примесного состава и нестехиометрии кристаллической булы селенида цинка. Однако описание процесса резки булы на анализируемые фрагменты, и особенно их очистка после резки перед проведением микропримесного анализа методом МС-ИСП и анализа нестехиометрии методом «извлечения» отсутствует.
4. В тексте диссертации встречаются досадные опечатки, в частности, десятичный знак «.» иногда заменяется на «.» как это принято в англоязычной литературе.

Указанные замечания не изменяют общей положительной оценки работы.

## 7. Заключение

Рассмотренная диссертационная работа обладает несомненной актуальностью, а представленные в ней результаты научной новизной и достоверностью. Результаты работы были доложены на международных и отечественных конференциях, и опубликованы в ведущих научных рецензируемых журналах. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Чан Конг Кханя «Нестехиометрия и люминесцентные свойства кристаллического селенида цинка» по области исследования соответствует специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники», а именно:

- по пункту 1. Экспериментально установлены закономерности дефектообразования при растворении сверхстехиометрического селена в кристаллах селенида цинка со структурой сфалерита и показана взаимосвязь между концентрациями собственных и примесных точечных дефектов и спектрами фотолюминесценции кристаллов селенида цинка, выращиваемых различными методами;

- по пункту 1.4. Разработана методика получения однофазных пленок нелегированного селенида цинка с контролируемой нестехиометрией толщиной от 90 до 230 нм, пригодных для создания прозрачных полупроводниковых структур;

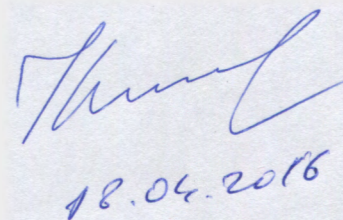
- по пункту 5. Разработана методика определения отклонений от стехиометрического состава в кристаллических и тонкопленочных препаратах селенида цинка.

Диссертационная работа Чан Конг Кханя «Нестехиометрия и люминесцентные свойства кристаллического селенида цинка», представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 – технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой описаны научно-обоснованные механизмы формирования собственных точечных дефектов в нестехиометрическом селениде цинка и их взаимосвязь с люминесцентными характеристиками кристаллических препаратов на его основе. Считаю, что по актуальности тематики, научной новизне и практической значимости полученных результатов, а также личному вкладу автора диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.13 г. № 842, ВАК РФ), а также паспорту специальности научных работников 05.27.06 - Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники. Автор диссертационной работы «Нестехиометрия и

люминесцентные свойства кристаллического селенида цинка» – Чан Конг Кхань – несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по указанной специальности.

Официальный оппонент,  
кандидат химических наук,  
заведующий лабораторией материалов электрон-  
ной техники и оптики Федерального государст-  
венного бюджетного учреждения науки Институт  
общей физики им. А.М. Прохорова Российской  
Академии Наук

В. В. Кочурихин



Кочурихин Владимир Владимирович  
119991 г. Москва, ул. Вавилова, д. 38  
kochurikhin@mail.ru  
Официальный телефон +7-499-135-82-00

Подпись руки В.В. Кочурихина заверяю  
Ученый секретарь



Андреев С.Н.