

## 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 полу-  
проводников, материалов и приборов электронной техники.

### 1. Актуальность диссертационной работы

Диссертация Чан Конг Кханя посвящена сложной проблеме исследования примесно-дефектного состояния материалов на основе кристаллического селенида. Актуальность данной проблемы обусловлена широким применением селенида цинка в изделиях электроники и фотоники: детекторов рентгеновского излучения, прозрачных окон для мощных лазеров ближнего и среднего ИК диапазонах. Сложность данной проблемы заключается в постоянно изменяющейся ситуации с примесной чистотой кристаллического селенида цинка. Оптические и генерационные свойства кристаллического цинка существенно зависят от примесно-дефектного состояния материалов. Поэтому актуальность исследований о примесно-дефектного состоянии кристаллических материалов на основе селенида цинка в зависимости от условий их получения, 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».

К моменту постановки работы сложилась ситуация, когда были получены материалы с суммарной концентрацией примесей не превышающей  $10^{-3}$  мас.%. Именно такой низкий уровень примесей позволил автору получить достоверные данные о растворимости селена в нестехиометрическом селениде цинка, согласовать их с данными по фотолюминесцентными характеристикам и построить обобщенную картину энергетических уровней в запрещенной зоне.

### 2. Научная новизна

Диссертант впервые прямым физико-химическим методом изучил растворимость селена в нестехиометрическом селениде цинка со структурой сфалерита в условиях моно- ( $S_{s-ZnSe}L_{(Se)}V$ ) и бивариантного ( $S_{s-ZnSe}V$ ) равновесий. По результа-

там полученных достоверных данных был разработан оригинальный механизм дефектообразования, который учитывает процесс поликонденсации ассоциированных вакансионных дефектов при повышении температуры и парциального давления пара селена. Указанный оригинальный механизм был предложен впервые и позволил автору не только описать зонную диаграмму селенида цинка, но и продемонстрировать эффективность применения данного механизма для описания процессов дефектообразования в других халькогенидах кадмия и цинка.

Практический и научный интерес представляют результаты по получению *p-n* перехода в наноразмерных пленочных препаратах на основе селенида цинка. Впервые показано, что возможно управлять типом и концентрацией свободных носителей зарядов в пленочных структурах на основе селенида цинка за счет отклонения их состава от стехиометрии.

### **3. Практическая значимость**

Практическая значимость выполненной Чан Конг Кханем диссертационной работы заключается в получении данных справочного характера о растворимости селена в нестехиометрическом селениде цинка со структурой сфалерита. Разработанная методика определения концентрации сверхстехиометрического селена в кристаллических препаратах селенида цинка позволила провести анализ нестехиометрического состава наиболее чистых моно- и поликристаллических препаратов ZnSe, изготовленных в различных организациях Российской Федерации (ИХВВ РАН им. Г.Г.Девярых, НИИ «Материаловедения»). На основании проведенного анализа и исследований фотolumинесценции были установлены закономерности образования дефектов нестехиометрии в зависимости от способа получения кристаллических препаратов селенида цинка.

### **4. Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы**

Обоснованность и достоверность результатов обеспечивается применением комплекса современных взаимодополняющих методов химического и структурного анализа, таких как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС), сканирующая электронная микроскопия с рентгено-флуоресцентным зондовым анализом, порошковая рентгеновская дифрактометрия, спектрально-люминесцентный анализ. Все методы были реализованы с использованием оборудования ведущих зарубежных производителей. Достоверность полученных данных обеспечивается статистически значимым массивом полученных данных и их воспроизводимостью.

Результаты диссертационной работы были доложены на ведущих научных международных конференциях в области материаловедения и 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 рецензируемых журналах: Journal of Crystal Growth, Crystal Research Technology, Thin Solid Films, которые входят в системы цитирования Web of Science, и Scopus.

## **5. Общая характеристика работы**

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

Во введении диссертант обосновывает актуальность работы, её научной новизне и практической значимости, достоверности и обоснованности приводимых результатов. Также во введении 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, в котором автор описывает проблемы нестехиометрии в кристаллическом селениде цинка, методы получения и характеристики монокристаллов ZnSe, а также закономерности люминесценции в зависимости от условий синтеза кристаллических препаратов ZnSe. Согласно анализу литературных данных к моменту начала диссертационной работы в литературе отсутствовали достоверные сведения о растворимости селена в селениде цинка.

Исследования по люминесценции селенида цинка, описанные в литературе, в основном связаны с легированными кристаллами селенида цинка. Исследования по влиянию отклонений от стехиометрии на фотолюминесценцию кристаллов носят качественный, а не количественный характер.

На основании выполненного обзора литературных данных автор пришел к закономерному выводу об актуальности разработки метода определения от стехиометрии в селениде цинка, определение взаимосвязи между нестехиометрией и люминесцентными свойствами кристаллических препаратов селенида цинка в связи с перспективой их использования для мощных лазеров ближнего и среднего ИК диапазона.

**Вторая глава** связана с разработкой метода определения сверхстехиометрического селена в нестехиометрическом селениде цинка. Приводится характеристика материалов и реактивов, используемых в работе. Детальный анализ примесного и фазового состава кристаллического селенида цинка от различных производителей показал, что наиболее доступный высокочистый по примесям препарат от «ЭЛМА» (г. Зеленоград), несмотря на заявленную квалификацию ос.ч., содержал всего лишь около 95 мас.% фазы основного вещества. Дополнительная очистка ва-

куумной дистилляцией позволила автору получить однофазный препарат с чистотой 99,99920 мас.% по данным МС-ИСП и 99,99971 мас.% по данным ВИМС.

В данной главе детально описаны методики синтеза нестехиометрических препаратов, методики определения концентраций примесей на уровне  $10^{-9}$ - $10^{-11}$  мас.% методами МС-ИСП и ВИМС, методики измерения спектров пропускания и фотолюминесценции.

В данной главе описана разработка методики определения избыточного (сверхстехиометрического) селена из нестехиометрического селенида методом «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** представлены результаты исследования растворимости Se в кристаллическом ZnSe в интервале температур 850-1173 К в условиях моно- и бивариантных равновесий. Диссертант впервые определили положение границы области гомогенности со стороны избытка селена и показал, что линия солидуса носит ретроградный характер. Впервые были получены данные о равновесной растворимости Se в ZnSe в условиях бивариантного равновесия  $S_{\text{Se-ZnSe}}V$  при 963 К, 1078 К, 1173 К. Для описания полученных данных в рамках квазихимической теории дефектообразования автор предложил оригинальную модель, по которой при растворении селена в селениде цинка образуются электронейтральные дефекты. Эти дефекты представляют собой ассоциированные вакансии (кластеры) в подрешетке цинка. Согласно предложенной модели степень ассоциации вакансий растет при повышении температуры и росте парциального давления пара селена.

Анализ спектров фотолюминесценции кристаллических препаратов ZnSe, как номинально чистых, так и содержащих примеси в концентрациях, сопоставимых с концентрациями сверхстехиометрических компонентов, показал, что разработанная модель дефектообразования позволяет адекватно описать полученные данные. Обобщив полученные данные по нестехиометрии и фотолюминесценции, диссертант предложил новую схему энергетических уровней собственных точечных дефектов на зонной диаграмме селенида цинка, которая, несомненно, будет востребована при разработке технологий различных материалов на основе ZnSe.

Большое практическое значение имеют результаты исследований примесного, нестехиометрического состава и люминесцентных свойств кристаллических препаратов селенида цинка, изготовленных в научно-исследовательских организациях Российской Федерации. Вопреки сложившемуся мнению о возможности получения селенида цинка с чистотой 6N и 7N сравнительный анализ показал, что с учетом современных высокочувствительных методов анализов (вторично-ионной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой) предельная чистота исследованных кристаллических препаратов ZnSe составила 99,9981

мас.% по 72 примесям. Такие препараты были получены методом CVD в Институте химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН.

**Четвертая глава** посвящена исследованию возможности создания прозрачных тонкопленочных транзисторов на основе нестехиометрического селенида цинка. Благодаря разработанной методике диссертант впервые определил нестехиометрический состав наноразмерных пленок селенида цинка, осаждаемых методом вакуумного термического испарения на «холодную» подложку. Комплексный анализ наноразмерных пленок на основе селенида цинка методами СЭМ, МС-ИСП, оптической спектроскопии, эффекта Холла позволил диссертанту определить условия получения однофазных пленок с контролируемым отклонением состава от стехиометрии.

Получив наноразмерную пленку *n*-типа проводимости за счет сверхстехиометрического цинка, для формирования пленки *p*-типа автор напылил пленку твердого раствора  $ZnSe_{0,9}Te_{0,1}$ . За счет сверхстехиометрического теллура такая пленка обеспечивала *p*-тип проводимости. Последовательно напылив пленки *n*-типа и *p*-типа, диссертант изготовил прозрачную тонкопленочную структуру, которая обладала диодной вольт-амперной характеристикой.

Таким образом, диссертант впервые показал перспективность разработки прозрачных транзисторных матриц на основе наноразмерных тонкопленочных структур нестехиометрического селенида цинка и его твердых растворов на неподогреваемых подложках, которые могут быть изготовлены как из неорганических (стекла) так и органических материалов, используемых в гибких органических светоизлучающих диодных структурах.

**В пятой главе** диссертации дается обобщение результатов дефектообразования в нестехиометрических фазах соединений  $A^{II}B^{VI}$  со структурой сфалерита. С помощью модели дефектообразования, разработанной в главе 3, автор предложил для описания растворимости халькогена в нестехиометрических фазах соединений  $A^{II}B^{VI}$  со структурой сфалерита обобщенную модель дефектообразования, по которой преобладающими дефектами при растворении халькогена в анализируемых фазах являются вакансионные дефекты в подрешетке металла. При этом согласно проведенному анализу переход от ионизированных вакансионных дефектов (*s*-ZnTe и *s*-CdTe) к электронейтральным ассоциированным дефектам происходит с уменьшением энтальпии реакции образования ассоциированных дефектов от эндотермической к экзотермической реакции.

## 6. Основные замечания по работе

1. В разделе 1.2 литературного обзора при анализе работы [30 Okada H., Kawanaka T. Study on the ZnSe phase diagram by differential thermal analysis // J. Cryst. Growth. 1996. V. 165. P. 31-36] (стр. 14) диссертант пишет, что «Составы нестехиометрических фаз в районе перехода не определены». Это не совсем так, по-

сколькo в более позднем исследовании (Ishiki M.M. Metals (in Japan) 1997, v.67, p.1060), выполненном в той же лаборатории при анализе полиморфного перехода «вюрцит-сфалерит» в селениде цинка авторы определили границу области гомогенности со стороны избытка как цинка, так и селена.

2. На рис.3.11 и 3.12 приводятся данные об абсолютных интенсивностях спектров фотолюминесценции различных участков кристалла ZnSe, выращенного из расплава под давлением  $P_{Ar}=100$  атм. Известно, что для сравнения абсолютных значений интенсивностей фотолюминесценции предъявляются особые требования, как к подготовке образцов, так и к условиям съемки. В тексте диссертации данные описания отсутствуют.

3. При анализе 3D распределения примесей в кристалле ZnSe, выращенного из расплава под давлением  $P_{Ar}=100$  атм (рис. 3.8) диссертант обсуждает различия в распределении «легких» (по атомной массе) и «тяжелых» примесей. При анализе распределения примесей по длине растущего кристалла желательно знать постоянную ли была скорость роста (не скорость вытягивания) кристалла, и какие величины равновесных коэффициентов распределения для данных примесей известны из литературы.

4. В тексте диссертации встречаются опечатки, в частности, на стр. 93 название таблицы 5.1. не совсем соответствует содержанию таблицы.

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки работы.

## 7. Заключение

Рассмотренная диссертационная работа обладает актуальностью, а представленные в ней результаты достоверны и обладают научной новизной. Результаты работы были доложены на тематических 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 диссертационной работы.

Диссертационная работа Чан Конг Кханя «Нестехиометрия и люминесцентные свойства кристаллического селенида цинка» по соответствию паспорту специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники», в частности экспериментально установлены закономерности дефектообразования при растворении сверхстехиометрического Se в кристаллическом ZnSe и показана взаимосвязь между концентрациями собственных и примесных точечных дефектов, фотолюминесценцией кристаллов ZnSe, выращиваемых различными методами (о.ис.1); разработана методика получения однофазных тонких (90 до 230 нм) пленок нелегированного ZnSe с контролируемой нестехиометрией (о.ис.4); разработана методика определения

отклонений от стехиометрического состава в кристаллических и тонкопленочных препаратах селенида цинка (о.ис.5).

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 на основании экспериментальных исследований разработан научно-обоснованный механизм формирования собственных точечных дефектов в нестехиометрическом селениде цинка и рассмотрена их взаимосвязь с люминесцентными характеристиками кристаллических препаратов на его основе. Считаю, что по актуальности, научной новизне и практической значимости, а также с учетом личного вклада автора диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям пункта 9 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 – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 - Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Официальный оппонент,  
доктор технических наук,  
старший научный сотрудник лаборатории №5  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Институт металлургии и  
материаловедения им. А. А. Байкова  
Российской Академии Наук

*Иванов* → Ю. М. Иванов  
12.05.16

Иванов Юрий Михайлович  
119334 г. Москва, Ленинский пр., д. 49  
E-mail [yumivanov@yandex.ru](mailto:yumivanov@yandex.ru)

Официальный телефон +7-499-135-87-30



Подпись *Иванов* Ю. М. Иванова заверяю

*Иванов* (Короженко Г. А.)