

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор ФГАОУ ВПО



## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» на диссертационную работу Чан Конг Кханя «Нестехиометрия и люминесцентные свойства кристаллического селенида цинка», представленную 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 взаимосвязи между примесно-дефектным состоянием материалов на основе кристаллического селенида цинка высокой чистоты и условиями их синтеза. Селенид цинка применяется для создания сцинтилляторов, прозрачных окон для мощных лазеров ИК диапазона. Монокристаллы селенида цинка, легированные d-элементами, являются перспективными для создания мощных лазеров ближнего и среднего ИК диапазонов.

Селенид цинка изучается более 50 лет, но к настоящему времени в силу возрастающей чистоты материалов на его основе, фундаментальные закономерности образования собственных точечных дефектов (СТД) являются предметом многочисленных дискуссий. В этой связи полученные автором данные о растворимости селена в высокочистом нестехиометрическом селениде цинка в совокупности с данными по фотолюминесценции позволили построить достоверную схему энергетических уровней в запрещенной зоне селенида цинка, несомненно, являются актуальными

для выбора условий синтеза селенида цинка с заданными свойствами.

Актуальность исследований примесно-дефектного состояния высокочистого кристаллического селенида цинка, 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**

Автор впервые прямым физико-химическим методом достоверно определил растворимость селена в нестехиометрическом селениде цинка со структурой сфалерита и предложен новый подход к описанию дефектообразования, учитывающий процесс полимеризации вакансий в металлической подрешетке. С использованием предложенной схемы дефектообразования и экспериментальных данных о примесном составе кристаллических препаратов селенида цинка автор впервые установил взаимосвязь отдельных полос фотолюминесценции с нестехиометрией кристаллического  $s\text{-ZnSe}$  и предложил новый вид зонной диаграммы селенида.

Научный и практический интерес представляют исследования по получению  $p$ - $n$  перехода на основе прозрачных наноразмерных пленочных структур селенида цинка и его твердого раствора с теллуридом цинка при контролируемом нестехиометрическом составе.

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

Практическая значимость диссертационной работы заключается в получении данных справочного характера о растворимости селена в номинально чистом нестехиометрическом селениде цинка со структурой сфалерита в условиях моно- и бивариантного равновесий. С использованием разработанной методики прямого определения концентрации сверхстехиометрического селена был выполнен анализ нестехиометрии кристаллических препаратов селенида цинка изготовленных в различных организациях Российской Федерации (ИХВВ РАН им. Г.Г.Девярых, НИИ «Материаловедения»). Анализ примесного состава исследованных препаратов методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и вторично-ионной масс-спектрометрии в сочетании с результатами анализов нестехиометрического состава позволили составить объективную картину современного состояния технологий высокочистого кристаллического селенида цинка в России и установить закономерности

сти образования точечных дефектов в зависимости от способа получения кристаллических препаратов селенида цинка.

Полученные результаты, несомненно, будут востребованы в организациях холдинга ОАО «Росэлектроника», ЗАО НИИ «Материаловедения» (г. Зеленоград), Институт химии высокочистых веществ имени Г. Г. Девятовых РАН.

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

Достоверность полученных данных обеспечивается применением комплекса разнородных методов анализа кристаллической фазы (рентгеновская дифрактометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС), спектральный и спектролюминесцентный анализ, сканирующая электронная микроскопия, рентгено-флуоресцентный микрозондовый анализ), реализованных с помощью современной приборной базы от ведущих производителей научно-технического оборудования, а также статистическим характером полученных данных и их согласованностью с результатами теоретического расчета.

Результаты диссертационной работы были доложены на ведущих научных международных конференциях в области современных проблем материаловедения, а также были опубликованы в рейтинговых международных журналах: Journal of Crystal Growth, Crystal Research Technology, Thin Solid Films.

#### **5. Общая характеристика работы**

Диссертация Чан Конг Кхяна состоит из введения, пяти глав и заключения. Содержание работы изложено на 117 страницах, включая 49 рисунков, 19 таблиц, и 122 литературных ссылок.

Во введении автор обосновывает актуальность работы, приводит сведения о научной новизне и практической значимости, достоверности и обоснованности приводимых результатов, излагает цель работы, дает описание объектов и методов исследования. Также в данном разделе приведены сведения о личном вкладе автора, апробации работы и информация о соответствии содержания работы паспорту специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

**Первая глава** содержит обзор литературы, в котором анализируются проблемы нестехиометрии в кристаллическом селениде цинка, методы получения моно-

кристаллов ZnSe, их люминесцентные свойства. Согласно проведенному анализу на момент постановки диссертационной работы в литературе не было достоверной информация о растворимости селена в селениде цинка; граница области гомогенности фазы со стороны избытка селена не изучена.

Литературные данные о люминесценции селенида цинка, в основном, связаны с исследованиями легированных препаратов. Данные о влиянии собственных точечных дефектов на люминесцентные свойства в литературе отсутствуют.

В результате анализа литературных данных автор сформулировал основную цель исследования и показал актуальность проблемы контроля примесно-дефектного состояния кристаллов и тонких пленок высокочистого селенида цинка со структурой сфалерита (s-ZnSe) в связи с перспективностью их применения в полупроводниковых и оптических структурах в качестве матрицы для лазеров среднего ИК диапазона, сцинтилляционных детекторов и прозрачных транзисторных структур.

**Во второй главе** автор приводит характеристики материалов и реактивов, используемых в работе. Особо следует отметить проведение детального анализа примесного и фазового состава кристаллического селенида цинка. Как показано в работе, промышленный препарат квалификации ос.ч., содержит не более 95 мас. % основного вещества. Остальные 5 мас.% складываются из примесей ( $10^{-3}$  мас.%) и непрореагировавших селена и цинка. С помощью дополнительной процедуры автор получил однофазный препарат с содержанием основной фазы 99,99920 мас.% (МС-ИСП) и 99,99971 мас.% (ВИМС), который и был использован для проведения исследований нестехиометрии.

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

Основным разделом данной главы является раздел, посвященный разработке методики определения сверхстехиометрического селена в нестехиометрическом селениде цинка методом «извлечения». На основе теоретического анализа диссертантом были определены режимы «извлечения» избыточного селена, обеспечивающие определение концентрации сверхстехиометрического селена с пределом определения  $10^{-7}$  моль изб. Se/ моль ZnSe.

**Третья глава** посвящена исследованию растворимости селена в нестехиометрическом кристаллическом селениде цинка в условиях моновариантного  $S_s$ -ZnSeL(Se)V- и биварианного  $S_s$ -ZnSeV равновесий. В результате проведенного исследова-

ния впервые была построена граница области гомогенности со стороны избытка селена. Установлено, что солидус имеет ретроградный характер. Анализ экспериментальных данных о растворимости селена в селениде цинка в условиях бивариантного равновесия  $S_s\text{-ZnSeV}$  позволил автору разработать новую модель образования точечных дефектов в нестехиометрическом ZnSe. В соответствии с разработанной моделью основными дефектами при растворении Se в нестехиометрическом ZnSe являются электрически нейтральные вакансии в подрешетке цинка. Оригинальность предложенной модели заключается в том, что размер (степень ассоциации) вакансионных дефектов непрерывно растет с повышением температуры и парциального давления пара селена.

Анализ спектров фотолюминесценции кристаллических препаратов селенида цинка, с различным содержанием примесей – от номинально чистых до концентраций соразмерных концентрациям сверхстехиометрических компонентов, позволил построить схему энергетических уровней точечных дефектов на зонной диаграмме селенида цинка. Данная схема получена впервые и, несомненно, представляет самостоятельную ценность для разработки технологий материалов на основе ZnSe.

В данной главе автор провел сравнительный анализ примесного, нестехиометрического состава и люминесцентных свойств кристаллических препаратов селенида цинка, получаемых в организациях РФ. Показано, что максимальная чистота кристаллических препаратов ZnSe, изготавливаемых в настоящее время в Институте химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН, составляет 99,9981 мас.% (с учетом газообразующих примесей), и это наилучшие по чистоте препараты, получаемый в РФ. К сожалению, объективных данных о зарубежных препаратах автору получить не удалось.

**В четвертой главе** приведены результаты исследования тонкопленочных структур на основе селенида цинка. С помощью разработанного метода определения нестехиометрии селенида цинка автор провел исследования состава тонких пленок ZnSe в зависимости от условий напыления на неподогреваемую («холодную») подложку, которая может быть изготовлена в том числе из органических материалов. Автор провел детальный анализ полученных пленок методами СЭМ, МС-ИСП, оптической спектроскопии, эффекта Холла в зависимости от условий синтеза. Были определены условия напыления однофазных пленок ZnSe *n*-типа проводимости, который обуславливался наличием сверхстехиометрического цинка. Используя известный факт, что теллурид цинка обладает только *p*- типом проводимости, автор напылил пленку твердого раствора  $\text{ZnSe}_{0,9}\text{Te}_{0,1}$ , которая обладала устойчивым *p*- типом проводимости. Таким образом, комбинируя пленку нестехиометрического селенида цинка *n*- типа проводимости с пленкой твердого раствора  $\text{ZnSe}_{0,9}\text{Te}_{0,1}$  *p*-типа

проводимости, диссертанту удалось сформировать структуру, обладающую диодной вольт-амперной характеристикой. Этот результат позволяет говорить о перспективах разработки дешевых прозрачных транзисторных матриц на органических и неорганических подложках на основе тонкопленочных структур нестехиометрического ZnSe и твердых растворов на его основе.

**В пятой главе** диссертант провел анализ дефектообразования в нестехиометрических фазах соединений  $A^{II}B^{VI}$  со структурой сфалерита. С помощью модели дефектообразования в  $s$ -ZnSe при растворении в нем сверхстехиометрического Se, полученной в главе 3, и литературных данных о растворимости теллура в нестехиометрических фазах  $s$ -ZnTe и  $s$ -CdTe, автором был проведен численный анализ и предложена обобщенная модель дефектообразования в нестехиометрических фазах соединений  $A^{II}B^{VI}$  при растворении в них сверхстехиометрического халькогена. Согласно данной модели при растворении халькогена в анализируемых фазах преимущественно образуются ионизированные и электронейтральные вакансионные дефекты в металлической подрешетке, степень ассоциирования которых возрастает при повышении температуры и парциального давления пара халькогена. По результатам математической обработки было установлено, что переход от ионизированных дефектов к электронейтральным ассоциатам приводит к уменьшению энтальпии реакции образования ассоциированных дефектов от эндотермической к сильно экзотермической реакции.

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

1. В литературном обзоре (стр.14, 16) указывается, что при исследовании нестехиометрии использовались образцы чистотой 6N и 7N. Однако в работе автору с трудом удалось получить материал чистотой 99,9992 мас.% (по данным МС-ИСП) и 99,99971 мас.% (по данным ВИМС), что соответствует чистоте 5N в зарубежной классификации. Не следовало бы для проведения исследований нестехиометрии использовать препараты большей чистоты?
2. Каким образом остаточные примеси могли влиять на результаты проведенного исследования нестехиометрии селенида цинка?
3. При анализе нестехиометрического и примесного состава кристаллических препаратов селенида цинка, производимых в организациях РФ, автор показал, что наилучшие препараты чистотой 99,9981 мас.% (с учетом газообразующих примесей) получают в Институте химии высокочистых веществ РАН им. Г. Г. Девярых. Однако объективного сравнения с лучшими зарубежными материалами сделано не было.

4. Из литературного обзора следует, что полоса 2,678 эВ (стр. 35) может быть связана как с ассоциатами вида ( $Cu_{Zn}^+ Cu_i^+$ ), так и с экситонной люминесценцией (стр. 36) при 80 К (2,69 эВ при 300 К). На каком основании автор (стр. 67,76) приписывает пик с энергией 2.68 эВ (при 300 К) экситонной люминесценции?
5. В тексте диссертации встречаются досадные опечатки, например, на стр. 45, рис.2.2

## 7. Заключение

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. Работа Чан Конг Кхана «Нестехиометрия и люминесцентные свойства кристаллического селенида цинка» представляет собой завершенное научное исследование на актуальную тему. Сделанные в работе выводы и сформулированные защищаемые положения адекватны полученным результатам. Результаты диссертационной работы были доложены на международных и отечественных конференциях по росту кристаллов, а так же опубликованы в ведущих зарубежных журналах. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения (см. раздел 2 отзыва). Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертация логично построена, ее структура и содержание соответствует целям исследования и паспорту заявленной специальности 05.27.06:

- по пункту 1 - экспериментально установлены закономерности дефектообразования при растворении Se в полупроводниковых кристаллах ZnSe со структурой сфалерита и показана взаимосвязь между концентрациями собственных и примесных точечных дефектов и спектрами фотолюминесценции;

- по пункту 4 - разработана методика получения однофазных пленок ZnSe с контролируемой нестехиометрией потенциально пригодных для создания транзисторных структур;

- по пункту 5 - разработана методика определения отклонений от стехиометрического состава в кристаллических и тонкопленочных препаратах ZnSe;

По своей актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора диссертационная работа «Нестехиометрия и люминесцентные свойства кристаллического селенида цинка» полностью соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г, предъявляемым к кандидатским диссертациям. В диссертации содержится решение задачи, имеющей важное теоретическое и практическое значение, она вносит суще-

ственный вклад в технологию полупроводников и приборов электронной техники в части создания технологических основ люминесцентных материалов с новыми функциональными свойствами. В связи с изложенным, автор работы **Чан Конг Кхань**, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 –Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Отзыв подготовлен:

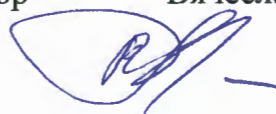
1. Главным научным сотрудником, профессором исследователем кафедры физической и коллоидной химии, д.техн.н. Лией Васильевной Жуковой.

2. Доцентом кафедры физической и коллоидной химии, к.хим.н. Александром Сергеевичем Корсаковым.

Диссертационная работа заслушана и обсуждена на заседании кафедры физической и коллоидной химии ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (протокол №17 от 26.04.2016 г.).

Заведующий кафедрой физической и коллоидной химии, д.хим.н., профессор

Вячеслав Филиппович Марков



Ученый секретарь кафедры физической и коллоидной химии, доцент, к.хим.н.

Татьяна Анатольевна Алексеева



Почтовый адрес:

620002. Екатеринбург, ул. Мира 19. УрФУ.

Тел. (343)3754445,

e-mail: l.v.zhukova@urfu.ru

*Подписи Маркова В.Ф. и Алексеевой Т.А. заверяю:*

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
УРФУ  
МОРОЗОВА В.А.

