

В диссертационный совет Д 212.204.12
при Российском химико-технологическом
университете им. Д. И. Менделеева

О Т З Ы В

официального оппонента

на диссертационную работу *Зыковой Марины Павловны* «Нестехиометрические фазы на основе селенида цинка для разработки лазерных и детекторных материалов», 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 диссертационной работы

Твердотельные лазерные халькогенидные материалы, обладающие высоким квантовым выходом в среднем и дальнем ИК диапазоне при комнатной температуре, представляют значительный интерес в качестве материалов электронной техники. Одним из таких перспективных материалов является кристаллический селенид цинка (ZnSe) легированный ионами Fe^{2+} . Важность развития этого направления подтверждается широким спектром применения таких лазеров для экологического контроля загрязнений окружающей среды, создания медицинских лазеров, газоанализаторов и локационных систем. Диссертационная работа Зыковой Марины Павловны посвящена данной области и, несомненно, является **актуальной** для современной науки, что подтверждается поддержкой работы грантами РНФ и РФФИ.

Новизна исследования, результатов, выводов и рекомендаций, сделанных в работе

При выполнении диссертационной работы автором проведены исследования изотермических сечения T-X-Y проекций P-T-X-Y диаграммы состояния системы Zn-Se-Fe в широком диапазоне температур, а также выполнен анализ сверхстехиометрических компонентов и примесей в сцинтилляционных кристаллах ZnSe легированных теллуrom. Диссертантом экспериментально установлено, что интенсивность фотолюминесценции в образцах ZnSe:Te зависит от концентрации сверхстехиометрического селена,

что позволяет иначе взглянуть на технологический процесс получения эффективных сцинтилляционных детекторов.

2. Практическая значимость результатов работы для науки и производства

Полученные Мариной Павловной Зыковой новые сведения о предельной растворимости железа в сфалеритной модификации ZnSe, а также о характере поведения линии солидус в системе Zn-Se-Fe, позволили изготовить лазерные элементы ZnSe:Fe²⁺ с контролируемой концентрацией железа на уровне 0,25 мас. % методом твердофазной рекристаллизации в Институте химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН, с высокой лазерной эффективностью.

3. Общая характеристика работы

Диссертационная работа включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, состоящую из трех разделов, обсуждение результатов, итоги работы, список литературы и приложение. Общий объем диссертации – 186 страниц, включая 60 рисунков, 18 таблиц и библиографию, содержащую 165 наименований.

Во **введении** диссертант обосновывает актуальность работы, её научную новизну и практическую значимость. Также изложены цели работы, описаны объекты и методы исследования. Приводится личный вклад автора, данные по апробации работы, а так же соответствие содержания работы паспорту специальности 05.27.06 - «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

В **первой главе** проведен литературный анализ, включающий информацию о фазовых диаграмм бинарных систем Zn-Se, Fe-Se, Zn-Fe, физико-химических свойствах селенида цинка, а также проблемы получения высококачественных лазерных и детекторных материалов на основе ZnSe.

Во **второй главе** описан ряд методик, использованных в работе, таких как методика исследования области гомогенности нестехиометрического селенида цинка, легированного железом; методика исследования моновариантных равновесий в тройной системе Zn-Se-Fe; методика определения профиля распределения железа в кристаллических образцах ZnSe; методика определения концентрации собственных и примесных элементов в препаратах на основе селенида цинка методом масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой; методика «извлечения» сверхстехиометрических компонентов из легированных препаратов ZnSe, а также показано, что определение концентрации сверхстехиометрических

компонентов в ZnSe свыше 10^{-6} моль изб.на/моль ZnSe(Fe;Te) методом «извлечения» возможно в условиях, где продолжительность «извлечения» составляет 72 часа, температура «горячей» области 773 К, а «холодного» конца варьируется в диапазоне 500-673 К.

Третья глава содержит информацию об исследовании растворимости железа системе Zn-Se. Диссертантом приведены согласованные P-T-X-Y диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe, основанные на данных, полученных в ходе экспериментальной работы. Кроме того, в главе содержится информация о лазерных характеристиках элементов, выращенных с учетом новых полученных данных. Проведен сравнительный анализ профилей распределения Fe по толщине изготовленных структур методом послойного снятия слоев с химико-аналитическим определением состава и методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

В **четвертой главе** представлены исследования кристаллов селенида цинка легированных теллуром. Проведен анализ избыточных компонентов, примесных элементов, изучены спектры фотолюминесценции и кинетика рентгенолюминесценции образцов. Диссертант приводит обоснования загрязнения кристаллов примесями, а также отмечает различие в формировании «избыточных» компонентов в кристаллах с разной концентрацией теллура, говоря о вероятности образования кластеров Te-Te.

В **пятой главе** содержится информация, обобщающая полученные результаты работы. Показано, что знания о поведении линии солидус в тройной системе дадут возможность оценить максимальную растворимость железа и оптимизировать условия синтеза для воспроизводимого получения лазерных материалов заданного состава на основе кристаллического ZnSe, легированного Fe. В этой главе даны рекомендации для получения высококачественных сцинтилляционных кристаллов связанные с содержанием сверхстехиометрического селена на уровне $(1-2) \cdot 10^{-4}$ мас.%

В **итогах** работы приведены основные новые полученные результаты диссертационной работы.

В приложении содержатся изотермические сечения T-X-Y проекции P-T-X-Y диаграммы трехкомпонентной системы Zn-Se-Fe, построенные на основании экспериментальных данных.

4. Основные замечания и вопросы по работе

1. При анализе 3D распределения примесей в кристалле ZnSe:Te, выращенного из расплава под давлением диссертант обсуждает различия в распределении примесей по длине растущего кристалла, при этом

показан перегиб концентрации в кристалле №2. Не отмечено, что могло послужить причиной такого перегиба и как он повлиял на распределение «избыточных» компонентов?

2. В разделе 4.2 нет четкой информации о дефектах, ответственных за люминесценцию в диапазоне от 700 до 800 нм.
3. Диссертант при исследовании кристаллов ZnSe:Te, делает выводы о влиянии сверхстехиометрического компонента на конечные характеристики получаемых сцинтилляционных элементов, при этом не предложены конкретные технологические режимы, которые позволят упростить процесс и избежать дополнительного отжига в парах цинка.
4. В тексте автореферата и диссертации имеются неточные формулировки: «...остаются трудоемкостью...» вместо «...остаются трудоемкими...» (автореферат – 2 с., диссертация – 6 с.); «имеют неуточненный характер» вместо «требует уточнения» (автореферат – 5 с.).

5. Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (далее – Положение), с учетом соответствия формуле специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники»

Указанные недостатки не снижают общей значимости диссертационной работы Зыковой Марины Павловны «Нестехиометрические фазы на основе селенида цинка для разработки лазерных и детекторных материалов», которая представляет собой завершённое научное исследование на актуальную тему.

Диссертационная работа Зыковой Марины Павловны в соответствии с п. 9 раздела II Положения содержит решение научной задачи, имеющей важное теоретическое и практическое значение для развития технологии лазерных и детекторных приборов на основе селенида цинка.

Диссертационная работа обладает внутренним единством, логично построена, содержит новые научные результаты, ее структура и содержание соответствует заявленной цели исследования. Достоверность полученных результатов подтверждается большим объемом статистически значимых экспериментальных данных, полученных с использованием взаимодополняющих современных методов. Основные научные результаты диссертации прошли апробацию и были представлены на российских и международных конференциях, а также опубликованы в ведущих


международных журналах с высоким импакт-фактором (Journal of Crystal Growth, Physica Status Solidi A) и в отечественных рецензируемых научных изданиях (Известия высших учебных заведений «Материалы электронной техники»). Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации. Актуальность и новизна диссертации подтверждена поддержкой научных грантов РФФИ и РНФ.

В заключении стоит отметить, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная диссертационная работа «Нестехиометрические фазы на основе селенида цинка для разработки лазерных и детекторных материалов» полностью отвечает требованиям раздела II Положения, а по формуле и области исследования соответствует специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники». Специальность 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники» включает в себя проблемы разработки новых и совершенствования существующих технологий для изготовления и производства материалов электронной техники. В диссертационной работе рассмотрены проблемы получения полупроводниковых материалов на основе селенида цинка, а именно:

- экспериментально установлена взаимосвязь между спектрально-люминесцентными характеристиками и концентрацией избыточного селена в кристаллах селенида цинка, легированного теллуром (оис., п. 5);
- получены данные справочного характера о растворимости железа в нестехиометрическом ZnSe и поведении линии солидуса в системе Zn-Se-Fe (оис., п. 1).

В связи с вышеизложенным, считаю, что диссертационная работа на тему «Нестехиометрические фазы на основе селенида цинка для разработки лазерных и детекторных материалов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники» в полной мере соответствует всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с Положением, а ее автор Зыкова Марина Павловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по

специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Ведущий научный сотрудник 
Лаборатории Космического
материаловедения ИК РАН – филиала
ФГУ «Федеральный научно-
исследовательский центр
«Кристаллография и Фотоника»
РАН», профессор, д.т.н.

Геннадий Николаевич Кожемякин

Почтовый адрес:

248640, г. Калуга, улица Академическая, д. 8,

Лаборатория Космического материаловедения ИК РАН, Филиал ФГУ
«Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и
Фотоника» РАН»

Тел. ++7-910-705-19-17,

E-mail: genakozhemyakin@mail.ru

Подпись в. н. с., д.т.н., профессора Кожемякина Г.Н. заверяю:

Руководитель Лаборатории Космического материаловедения ИК РАН –
филиала ФГУ ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника» РАН, д.ф.-м.н.



Стрелов В.И.

Подпись заверяю.

*Ученый секретарь ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.
д.ф.-м.н. Л.А. Давыдова*

