

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

ОТЗЫВ

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

Развитие современных методов анализа позволяет осуществлять высокий контроль концентрации примесей и производить оценку их влияния на конечные характеристики материалов. В работе используются различные методы анализа: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, позволяющая определять примесные элементы на уровне 10^{-3} - 10^{-12} г/г, рентгенофазовый анализ, исследованы спектры фотолюминесценции и изучено влияние концентрации растворимого железа на лазерные характеристики активных элементов. Все используемые в работе методики показывают высокий уровень работы и достоверность полученных результатов. В работе затронуты важнейшие проблемы как лазерных, так и детекторных технологий, что не вызывает сомнений в актуальности проведенной работы.

2. Новизна проведенных в работе исследования и полученных результатов

В диссертационной работе впервые изучены и экспериментально уточнены изотермические сечения T-X-Y проекций P-T-X-Y диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe и установлено, что максимальная растворимость железа в сфалеритной модификации селенида цинка (s-ZnSe) в условиях равновесия $S_{s-ZnSe}S_{\delta-FeSe:Zn}L_{Se}V$ составляет $2,1 \pm 0,2$ мол. Также проведен примесный анализ и сделана оценка концентрации «сверхстехиометрических» компонентов в кристаллах ZnSe легированных теллуром, применяемых в качестве гамма детекторов. Зыковой Марине Павловне удалось установить, как изменяется интенсивность фотолуминесценции в кристаллах ZnSe легированных теллуром от концентрации избыточного селена.

3. Практическая значимость результатов диссертационной работы

Диссертант исследовал фазовую диаграмму тройной системы Zn-Se-Fe, которая лежит в основе получения лазерных элементы с высоким коэффициентом полезного действия. Полученные результаты были применены при изготовлении лазерных элементов ZnSe:Fe²⁺ с контролируемой концентрацией железа методом твердофазной рекристаллизации в Институте химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН. Кроме того, по результатам примесного анализа и оценки концентрации собственных точечных дефектов кристаллов ZnSe легированных теллуром, выращенных в АО «Научно-исследовательский институт материаловедения им. А. Ю. Малинина», г. Зеленоград, были даны рекомендации, позволяющие обратить внимание на существующие проблемы загрязнения исходной шихты и возможность изменения самого технологического процесса для получения годных детекторных элементов.

4. Общая характеристика работы

Диссертационная работа содержит введение, литературный обзор, разделы: материалы и методы исследования, исследование фазовых равновесий в тройной системе Zn-Se-Fe, исследование нестехиометрических препаратов ZnSe:Te детекторного назначения, а также обсуждения результатов работы, итоги, список литературы и приложение. Общий объем диссертации составил 186 страницы, включая 60 рисунков, 18 таблиц и библиографию, содержащую 165 наименований.

Во введении сформулированы цель и задачи диссертационной работы, определена научная новизна, приведены сведения об апробации работы и показано соответствие содержания работы паспорту специальности 05.27.06.

В первой главе приведен литературный обзор основных физико-химических свойств, исследуемых в работе веществ, а также затронуты

актуальные проблемы получения высококачественных лазерных и детекторных материалов на основе ZnSe. Стоит отметить одну из важных актуальных проблем – это отсутствие данных о фазовых равновесиях в тройной системе Zn-Se-Fe, которой посвящена диссертационная работа.

Вторая глава описывает материалы и методики. В диссертационной работе было использовано современное оборудование, позволяющее с высокой точностью определять, как фазовый, так примесный состав препаратов, среди них рентгенофазовый анализ и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Стоит отметить, что отклонение от стехиометрического состава определяли методом «извлечения», ранее разработанным и апробированным в других диссертационных работах, проводимых на кафедре химии и технологии кристаллов. Описаны методы исследования спектрально-люминесцентные и лазерные характеристик.

Третья глава содержит результаты исследования растворимости железа в бинарной системе Zn-Se, построение P-T-X-Y диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe. Диссертантом выполнен анализ морфологии поверхности сращивания лазерных элементов и определен профиль распределения Fe по толщине изготовленных структур методом послойного снятия слоев и методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Показано, что полученные результаты успешно применены при изготовлении лазерных элементов.

Четвертая глава посвящена исследованию кристаллов ZnSe:Te, изготовленных в АО «Научно-исследовательский институт материаловедения им. А. Ю. Малинина», г. Зеленоград, которые активно используются для создания детекторов гамма и рентгеновского излучения. Выполнен 3D-анализ распределения по объему примесных элементов и нестехиометрических компонентов. Диссертант провел исследование спектрально-люминесцентных характеристик кристаллических элементов и выявил, что интенсивность фотолуминесценции на длине волны 630 нм зависит от концентрации избыточного селена.

В пятой главе приведено обсуждение результатов диссертации работы. Сделано обобщение полученных данных, даны основные рекомендации к получению высокоэффективных лазерных и детекторных элементов.

Заключительная часть содержит информацию об итогах работы. Далее приводится список литературы и приложение с таблицей и рисунками изотермических сечений T-X-Y проекций P-T-X-Y диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

5. Основные замечания по работе

1. При исследовании концентрации несобственных примесей в легированных кристаллах ZnSe, применяется широко распространённый метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, при этом в работе не говорится об иных возможных способах анализа, в том числе газообразующих примесей?
2. При исследовании концентрации примесей в легированных кристаллах ZnSe методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой используется подготовка пробы связанная с ее растворением в автоклаве. При этом никакого описания методики растворения не приводится.
3. Для исследования твердых проб кристаллов, стекол и керамики в масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой широко используется метод лазерной абляции поверхности образца. Это позволяет проводить определение примесей непосредственно в пробе и дает возможность проводить как локальный анализ, так и сканирование по поверхности образца. Использование данного метода позволило бы снизить влияние пробоподготовки и возможности загрязнения пробы путем натирания материала при измельчении пробы, однако об этом методе не упоминается.
4. При анализе фазовых равновесии диссертант применяет лишь метод рентгенофазового анализа. Возможно, стоило бы провести контрольные измерения другими методами, чтобы подтвердить полученные результаты (например, ДСК).
5. В работе присутствуют опечатки и стилистические неточности.

6. 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»

Диссертационная работа Зыковой Марины Павловны «Нестехиометрические фазы на основе селенида цинка для разработки лазерных и детекторных материалов» рассматривает актуальные проблемы современной науки и отмеченные замечания не влияют на ценность проведенных исследований.

В соответствии с п. 9 раздела II Положения работа Зыковой Марины Павловны содержит важные теоретические и практические результаты, способные повлиять на развитие технологии лазерных и детекторных

материалов на основе селенида цинка.

Диссертационная работа обладает внутренним единством, логично построена, содержит новые научные результаты, ее структура и содержание соответствует сформулированной автором цели исследования. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методов анализа, в сочетании с большим объемом статистически данных. Научные результаты работы прошли апробацию на российских и международных конференциях, а также опубликованы в высокорейтинговых зарубежных журналах и в отечественных рецензируемых научных изданиях. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации. Актуальность диссертации подтверждена поддержкой научных грантов РФФИ и РНФ.

В заключении стоит отметить достойный вклад автора в получении новых актуальных сведений о фазовых равновесиях в системе Zn-Se-Fe и технологиях монокристаллов ZnSe, легированных железом и теллуром, что определяют ее научную новизну и практическую значимость. 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 получения полупроводниковых материалов на основе селенида цинка, а именно:

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

На основании вышеизложенного, 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».

Кандидат химических наук,
заведующий аналитическим
испытательным центром ФГУП
«Институт химических реактивов и
особо чистых веществ Национального
исследовательского центра
«Курчатовский институт», к.х.н.

Василий Михайлович Ретивов

Почтовый адрес:

107076, г. Москва,

Богородский вал, д. 3, ФГУП «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ» НИЦ «Курчатовский институт»

Тел. +7 (495) 963-70-70,

E-mail: retivov_vm@irea.org.ru

Подпись Ретивова В.М. удостоверяю

Первый зам. директора
НИЦ «Курчатовский институт»
- ИРЕА



А.Н. Глушко

05.03.2019г