

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке ФГАОУ ВО «Уральский
федеральный университет имени первого

Президента России Б. Н. Ельцина»

канд. физ.-мат. наук, от науки, состр.

Кружаев Владимир Венедиктович

" 26 " февраля 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» 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 новых технологий материалов на основе легированного селенида цинка для создания лазерных и детекторных материалов требует наличия достоверной информации фундаментального характера о закономерностях образования нестехиометрического легированного селенида цинка с условиями легирования кристаллов. Анализ данной задачи позволит получать материалы с заданными типом и концентрацией точечных дефектов, тем самым даст возможность управлять структурно-чувствительными свойствами. Решению именно этой задачи и посвящена диссертационная работа Зыковой Марины Павловны. Изучение фазовых равновесиях в тройной системе Zn-Se-Fe ранее не проводилось, поэтому **актуальность данной работы** не вызывает сомнений.

Диссертационная работа была поддержана грантом РФФИ, в том числе полученные результаты были включены в отчетные материалы проекта,

финансируемого Российским Научным Фондом.

Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

В диссертационной работе впервые теоретически изучены и экспериментально уточнены изотермические сечения T-X-Y проекций P-T-X-Y диаграммы состояния тройной системы Zn-Se-Fe в диапазоне температур 450-1850 К. На основании совокупности полученных экспериментальных результатов определено положение линии солидуса, ограничивающей область существования фазы ZnSe:Fe при 1073 К и 1273 К. Кроме того, диссертантом прямым физико-химическим методом изучена растворимость железа в нестехиометрическом ZnSe в условиях моно- и бивариантных равновесий при температурах 1073 и 1273 К. Установлено, что в исследованном интервале температур область гомогенности включает в себя стехиометрический состав: 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.

2. Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов

Практическая значимость работы включает в себя справочные данные о предельной растворимости железа в селениде цинка в технически применимом диапазоне температур 1073 К и 1273 К. Кроме того, диссертантом получены данные справочного характера о поведении линии солидус в системе Zn-Se-Fe.

Полученные результаты были использованы при изготовлении лазерных элементов ZnSe:Fe²⁺ с контролируемой концентрацией железа методом твердофазной рекристаллизации при баротермическом отжиге в Институте химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН, а также при создания лазерных элементов для работы в среднем ИК-диапазоне.

3. Общая характеристика работы

Диссертационная работа Зыковой Марины Павловны состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, содержащей три раздела, обсуждения результатов, итогов работы, списка литературы и приложения. Общий объем диссертации – 186 страниц, включая 60 рисунков, 18 таблиц и библиографию, содержащую 165 наименований.

Во введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цель и задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, обоснованы надежность и

достоверность результатов, приведены сведения об апробации работы, а также показано соответствие содержания диссертационной работы паспорту специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

В первой главе проведен литературный анализ имеющихся фазовых диаграмм бинарных систем Zn-Se, Fe-Se, Zn-Fe, физико-химических свойств селенида цинка и актуальных проблем получения высококачественных лазерных и детекторных материалов на основе ZnSe. Анализ современной литературы показал, что, несмотря на высокий интерес к тройной системе Zn-Se-Fe, до сих пор отсутствует или имеет неуточненный характер информация о растворимости железа в селениде цинка. Отсутствуют надежные данные о фазовых равновесиях в тройной системе Zn-Se-Fe.

Во второй главе дана характеристика используемых материалов и реактивов. Примесная чистота реактивов охарактеризована методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Фазовый состав устанавливался на закаленных препаратах методом порошковой рентгеновской дифракции. Спектрально-люминесцентные исследования проводили при комнатной температуре, лазерных характеристик материалов на основе селенида цинка изучали как при комнатной температуре, так и при температуре 77 К. Дано детальное описание методики высокотемпературного синтеза в условиях моно- и бивариантного равновесия. Отклонение от стехиометрического состава определяли методом «извлечения», ранее разработанным на кафедре химии и технологии кристаллов.

Третья глава посвящена исследованию растворимости железа в бинарной системе Zn-Se. Построены согласованные P-T-X-Y диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe. Выполнен анализ морфологии поверхности срачивания лазерных элементов, изготовленных в Институте химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятовых РАН. Определен профиль распределения Fe по толщине изготовленных структур методом послойного снятия слоев с химико-аналитическим определением состава и методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Проведены исследования лазерных характеристик. Показано, что изготовленные элементы перспективны для использования в качестве рабочего тела лазера среднего ИК диапазона.

Четвертая глава посвящена исследованию кристаллов ZnSe:Te, изготовленных в АО «Научно-исследовательский институт материаловедения им. А. Ю. Малинина», г. Зеленоград методом Бриджмена при высоком статическом давлении аргона, которые используются для создания детекторов

гамма и рентгеновского излучения. Выполнен анализ распределения по объему кристаллических буль диаметром 50 мм и высотой 50 мм содержания примесных элементов и нестехиометрических компонентов. Исследованы рентгеноспектральные характеристики кристаллических элементов до и после термообработки в парах цинка. Установлены основные закономерности изменения спектрально-люминесцентных характеристик кристаллических элементов.

В пятой главе диссертации приведено обсуждение результатов исследования. На основании полученных экспериментальных данных предположен вид области гомогенности фазы селенида цинка, легированной железом, согласно которому область гомогенности сильно уширяется по составу в случае приближения к температуре плавления и резко сужается при понижении температуры.

Даны рекомендации для дальнейшего совершенствования технологии детекторного ZnSe:Te. Улучшение характеристик может быть достигнуто следующими путями: 1) снижением концентрации легирующих несобственных примесей; 2) разработкой технологического процесса выращивания, обеспечивающего равномерное содержание сверхстехиометрического селена в кристаллах на уровне $(1 - 2) \cdot 10^{-4}$ мас. %.

В заключительной части подведены итоги выполненной работы.

В приложении приведены таблица и изотермические сечения T-X-Y проекции P-T-X-Y диаграммы трехкомпонентной системы Zn-Se-Fe.

4. Основные замечания и вопросы по работе

1. В литературном обзоре приведены экспериментальные данные о коэффициентах диффузии d-элементов в монокристаллах селенида цинка. Однако в экспериментальной части эти сведения не используются для оценки времени проведения отжигов при исследовании би- и моновариантных равновесий.
2. В работе сделано предположение о влиянии примеси Al на растворимость теллура в кристаллах s-ZnSe:Te, при этом не приведено детальное исследование влияния концентрации Al на растворимость теллура в кристаллах ZnSe:Te со структурой сфалерита.
3. При анализе профиля распределения железа по глубине пластины методами послойного снятия слоев с последующим анализом концентрации железа масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой, а также при помощи рентгено-флуоресцентного анализа

диссертантом не приведена оценка погрешностей для каждого из применяемых методов.

4. В тексте диссертационной работы имеется ряд опечаток. В Приложении 1 при построении изотермических сечений тройной диаграммы Zn-Se-Fe используются T-X проекции бинарных систем, которые неудачно обрезаны выше температуры 1650 К.
5. В разделе 3.2.2 «Оптические свойства лазерных элементов ZnSe:Fe²⁺» не представлены сведения о длинах волн, на которых наблюдается генерация излучения в исследуемых лазерных кристаллах, а также отсутствует информация о температуре эксперимента.

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.

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 проведенных исследований с использованием взаимодополняющих современных методов, а также применением при обработке и интерпретации полученных данных подходов, принятых в современной мировой научной практике. Основные научные результаты диссертации прошли апробацию и были представлены на российских и международных конференциях, а также опубликованы в отечественных рецензируемых научных изданиях (Известия высших учебных заведений «Материалы электронной техники») и в высокорейтинговых зарубежных журналах (Journal of Crystal Growth, Physica Status Solidi A).

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.

Таким образом, стоит заключить, 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 как фундаментальные, так и технологические проблемы 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 (область исследований, п. 5);

- получены данные справочного характера о растворимости железа в нестехиометрическом ZnSe и поведении линии солидуса в системе Zn-Se-Fe (область исследований, п. 1).

В связи с вышеизложенным, считаем, 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».

Отзыв подготовлен:

1. Главным научным сотрудником, профессором кафедры физической и коллоидной химии, доктор технических наук Лией Васильевной Жуковой.

2. Доцентом кафедры физической и коллоидной химии, доктор технических наук Александром Сергеевичем Корсаковым.

Диссертационная работа заслушана, отзыв обсужден и единогласно одобрен на заседании кафедры Физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» (протокол № 2 от 08.02.2019 г.).

Заведующий кафедрой
физической и коллоидной
химии, доктор химических наук

Вячеслав Филиппович Марков

Ученый секретарь кафедры
физической и коллоидной
Химии, кандидат химических наук

Татьяна Владимировна Виноградова

Почтовый адрес:

620002. Екатеринбург, ул. Мира 19.

Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина.

Тел. +7 (343) 375-47-13,

E-mail: l.v.zhukova@urfu.ru, a.s.korsakov@urfu.ru.

ПОДПИСЬ
ЗАВЕРЯЮ.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УРФУ
ОЗЕРЕЦ Н.Н.

Маркова



В.Ф. Марков, В.В. Виноградова