

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

**Борисенко Елена Борисовна**

### **«ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГАЛОГЕНИ- ДОВ И ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ»,**

представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

#### **Актуальность темы исследования**

Монокристаллы полупроводников и диэлектриков являются основой для производства приборов оптоэлектроники и электронной техники. Хотя лидерами по объему их производства и применению в промышленности по-прежнему остаются германий и кремний, все большим спросом на рынке пользуются другие материалы, обладающие уникальными физическими свойствами, которые обеспечивают существенно более высокую рабочую температуру приборов, их радиационную стойкость, энергетическое разрешение и др. Весьма перспективной в качестве таких полупроводниковых материалов ближайшего будущего является группа II-VI соединений, что обусловлено сочетанием у этих веществ физических свойств, позволяющих создавать уникальные приборы оптики, оптоэлектроники, акустоэлектроники, наноэлектроники, лазерной техники, детектирования ионизирующих излучений.

Вместе с тем, многие свойства этих материалов, особенно важные для выращивания кристаллов из расплавов, исследованы слабо, либо практически не изучены. Это связано с большими трудностями получения (синтеза) и работы с данными веществами, обусловленными высокими температурами плавления, высокими давлениями собственных паров, химической агрессивностью газовой фазы и расплавов, а также их токсичностью. Нехватка данных сдерживает развитие всех технологий получения этих материалов, что, в свою очередь, ограничивает возможности их практического применения.

В качестве таких важных объектов исследования Борисенко Елена Борисовна выбрала ряд бинарных и тройных халькогенидов цинка и кадмия ( $ZnSe$ ,  $ZnTe$ ,  $CdTe$ ,  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ,  $ZnSe_{1-x}Te_x$ ), некоторые другие халькогениды металлов ( $GaS$ ,  $GaSe$ ,  $GaTe$ ,  $GaSe_{1-x}S_x$ ,  $PbTe$ ,  $CrNb_3S_6$ ), исследование структурных характеристик, свойств и получение кристаллов и наноструктур соединений которых на сегодняшний день является одной из наиболее сложных научно-исследовательских задач.

## Структура диссертации

Объем диссертации составляет 259 страниц. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 296 наименований.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и задачи работы и основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость диссертации. Приводятся сведения об апробации работы, методологии и методах исследования.

Глава 1 посвящена изучению возможности повышения механической прочности и снижения гигроскопичности таких широко используемых щелочно-галогенидных монокристаллов, как KCl, LiF, что крайне актуально для их практического применения в ИК оптике. Методы исследований охватывают пластическую деформацию, обработку давлением и термообработку. Изучены вопросы статической рекристаллизации при комнатной температуре, влияние легирования кристаллов добавкой стронция, режимов вакуумной термообработки и отжига на воздухе, механизм стимулированного пластической деформацией перехода из кубического в орторомбический дифторид свинца. Приведена оценка скорости локализованной деформации и роли винтовых дислокаций при деформации кристалла.

В Главе 2 рассмотрены альтернативные, по отношению к выращиванию объемных монокристаллов, подходы к получению кристаллических материалов для применения в разных областях техники, а именно за счет их прессования из микропорошков соединений. Выявленные недостатки горячего прессования на воздухе, позволили сосредоточиться на методах и технике прессования при более низких температурах, что позволило заложить основу для использования в технологии прессования керамики нанопорошков, которые имеют явные преимущества по сравнению с микропорошками. Акцент в работе был сделан на синтезе и изготовлении однофазной керамики из нанопорошков веществ, на основе которых для соответствующих монокристаллов уже удалось достичь рекордных показателей в оптических приборах, в первую очередь, бинарных и тройных соединений CdTe, CdTe(Zn), ZnSe, ZnSe(Te). Показано, что светопропускание однофазных керамических материалов в видимой и ИК области всего на 5-7% ниже светопропускания монокристаллов, а измеренное значение электросопротивления керамики CdTe, CZT на порядок выше, чем для высокоомных мо-

нокристаллов.

Глава 3 посвящена развитию работ по кристаллизации полупроводниковых материалов в условиях микрогравитации на основе сложившегося с 90-х годов сотрудничества с Российскими и зарубежными коллегами по проведению ростовых экспериментов теллуридов кадмия и цинка на борту беспилотных космических аппаратов серии Фотон-М. Ампулы для выращивания монокристаллов методом движущегося нагревателя были разработаны в ИФТТ РАН. Автор принимала непосредственное участие в исследовании фазового и элементного состава, микроструктуры кристаллов выращенных на Земле и на борту космического аппарата.

Значительным успехом проведенных исследований следует считать заметно более высокие характеристики выращенных кристаллов, которые по сравнению с контрольными образцами, полученными в наземных условиях, характеризовались более однородным составом по всему слитку, более высоким (в два раза) удельным электросопротивлением, достигающим значений  $10^9$  Ом·см.

В Главе 4 приводятся результаты изучения фазовых превращений и дефекты кристаллической структуры в халькогенидах галлия и других слоистых полупроводниках. Показана возможность выращивания больших совершенных кристаллов GaSe, GaTe методом вертикальной зонной плавки под давлением аргона. Впервые изучены дендриты в кристаллах GaSe, GaTe. Доказано, что они имеют масштабную инвариантность. Найдены условия, при которых послойный рост переходит к формированию дендритной структуры. Впервые выращен крупногабаритный кристалл GaTe с гексагональной решеткой и исследованы стадии его полиморфного превращения из гексагональной в моноклинную структуру.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в том, что

- Подобраны режимы легирования стронцием и условия пластической деформации кристаллов KCl, обеспечивающие прирост прочности в 2.5 раза в сравнении с чистыми недеформированными кристаллами, без последующего разупрочнения.
- Экспериментально показано, что в кристаллах KCl после полиморфного превращения под давлением 20-21 кбар фаза высокого давления сохраняется не менее года после снятия давления.

- Установлено, что спрессованная из нанопорошков  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ,  $ZnSe_{1-x}Te_x$ ,  $CdTe$  керамика состоит из двух фаз – кубической и гексагональной. Разработаны методики их холодного прессования и последующих отжигов для получения однофазных керамических материалов разных составов, плотностью не менее 95% расчетной, не уступающих по своим свойствам соответствующим монокристаллам.
- Методом движущегося нагревателя выращены из расплава монокристаллы  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  в условиях микрогравитации и на Земле.
- Найдены условия для послойного роста монокристаллов  $GaSe$  точной стехиометрии и высокого качества. Впервые изучен рост дендритов в этих кристаллах при кристаллизации из расплава, который характеризуется масштабной инвариантностью и хорошо описывается известной моделью ограниченной диффузией агрегации кластеров (ОДА).
- Показано, что фазовый переход при комнатной температуре и нормальном давлении монокристаллов  $GaTe$  из гексагональной в моноклинную фазу является диффузионным, невариантным, с сохранением плоскости габитуса.
- Разработана методика синтеза и последующего роста из расплава кристаллов селенида галлия легированных эрбием, позволяющая в 2.5 раза повысить растворимость  $Er$  в твердом растворе на основе  $\epsilon-GaSe$  в сравнении с ранее известным значением. Экспериментально показано, что в кристаллах присутствуют дефекты упаковки, что связано с наличием границ политипов, которые обнаружены в количестве 2-3% от общего объема  $GaSe$ .
- Методом газового транспорта впервые получены однофазные кристаллы слоистого полупроводника  $CrNb_3S_6$ , исследована их структура и измерена температура Кюри методом ВЧ потерь в переменном магнитном поле.

**Практическая значимость работы** заключается в том, что предложены научно-обоснованные методики упрочнения кристаллов щелочных галоидов, позволяющие в значительно повысить предел текучести и твердость, разупрочнения, сохранив при этом низкий коэффициент поглощения ИГК для широких применений в ИК лазерной оптике; заложены технологические основы получения новых керамических материалов из нанопорошков АПВІ методами холодного прессования и термообработки,

обеспечивающие создание более экономичных аналогов монокристаллов для применений в ряде областей, в том числе, для детекторов ионизирующих излучений; созданы научно-технические предпосылки для выращивания монокристаллов халькогенидов металлов из расплава методом движущегося нагревателя в условиях микрогравитации; на основе полученных экспериментальных данных предложены технологические схемы легирования монокристаллов халькогенидов галлия выращиваемых из расплава для получения материалов, обладающих свойствами, необходимыми для практических применений; предложена надежная методика измерения температуры фазового перехода в точке Кюри.

**Обоснованность и достоверность результатов** проведенного исследования определяется согласованностью полученных экспериментальных и теоретических данных. Достоверность результатов применением современных методик выращивания кристаллов из расплавов, а также комплексного подхода, включающего несколько разных современных методик измерений, для получения данных о кристаллической структуре, химическом и фазовом составе, свойствах исследуемых материалов, воспроизводимостью результатов измерений на образцах заданного состава, полученных в ряде независимых экспериментов.

### **Значимость полученных автором диссертации результатов для науки и производства**

Результаты работы могут быть использованы при решении широкого ряда практических задач в области совершенствования технологии выращивания кристаллов, в первую очередь, в разработке порошковых технологии новых перспективных материалов. Не вызывает сомнения научный вклад в отрасль космического материаловедения новых результатов по росту монокристаллов теллуридов кадмий-цинка.

Разработанные методики могут быть безусловно использованы при выращивании кристаллов методом безградиентной кристаллизации кристаллов, исследования механизмов послойного и дендритного роста.

### **Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы**

Результаты работы целесообразно использовать в научных организациях и орга-

низациях реального сектора экономики Российской Федерации, таких как АО «Гиредмет», Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, АО НИИ «Материаловедения им. А.Ю. Малинина», АО «НПО «Орион».

### **Замечания по диссертационной работе**

1. В первую очередь хочется обратить внимание на недостаточно четкое выделение по тексту диссертации личного вклада автора в проведенные исследования. Соискателем проделана титаническая работа. Без вклада Е.Б. Борисенко было бы невозможно успешное завершение проведенных исследований, выполненных большим авторским коллективом. Именно поэтому, следовало этому вопросу уделить большее внимание и дать его в диссертации отдельным подразделом.

2. Недостаточно четко также, на мой взгляд, прописаны автором научная новизна, практическая значимость и защищаемые положения, т.е. тезисы, которые никем ранее не были выдвинуты. Так пункт 1 содержит столько информации, что ее, во-первых, не всю можно считать соответствующей этому разделу, и, кроме того, часть ее оказалась продублированной в разделе практической значимости и защищаемых положениях.

Вместе с тем, в гл. 1 указано, что *«...автором в соавторстве с А. Г. Мелентьевым была впервые применена контактная профилометрия для исследования ПЛС. Применение этого метода позволило впервые напрямую измерить высоту и ширину ПЛС и изучить локализацию ПД в кристаллах LiF и KCl даже при очень малых степенях деформации  $\varepsilon=0.5-2\%$ , а также установить диапазон скоростей, при которых наблюдается образование этих полос»*. Однако этот тезис не нашел отражения в разделе научной новизны.

Пункты 4, 5 защищаемых положений относятся к решению одной и той же научной задачи, и могут быть объединены в один, например, с такой формулировкой: *«Кристаллы GaTe и GaSe, в зависимости от условий кристаллизации, растут послойным механизмом или дендритами. Причем образование дендритов в последнем носит фрактальный характер»*.

3. Автор во Введении обращает внимание на то, что *«В ходе приготовления изделий из халькогенидов галлия для конкретных применений требуется их раскалыва-*

ние, разрезание, расщепление, а также желательна шлифовка и полировка. Это делает особенно важным изучение их механических свойств, которому препятствует слоистая структура этих кристаллов».

В связи с этим возникает вопрос, насколько сильно может приготовление образца для изучения его структуры существенно повлиять на результаты исследования его «монокристалличности»? Какие методики использовал автор и критерии, чтобы исключить влияние этого фактора на конечный результат?

4. В выводах гл. 3 автор утверждает, что «...кристаллы выращенные в космических условиях могут быть использованы для детекторов ионизирующих излучений». Сам по себе этот тезис не вызывает сомнения в случае применения такого материала в одиночных приборах, однако представляется сомнительным использование выращенных на борту кристаллов в промышленности. Поэтому более интересным были бы рекомендации по усовершенствованию наземной технологии роста с движущимся нагревателем.

5. При изложении самого материала в диссертации имеются неточности и опiski при оформлении:

На стр. 68 при описании традиционного метод Бриджмена, использованного для выращивания кристаллов группы II-VI большая часть ссылок относится к работам 70-80-х годов. В то время как уже в начале 2000-х, например, Michael D. Reed из компании eV PRODUCTS выращивал Бриджменом при высоко давлении слитки размером до 5 дюймов и до 10 кг по весу.

На стр. 120 ошибочно указана ссылка [55] на работу по выращиванию крупногабаритных кристаллов CdZnTe из расплава с применением вертикальный метод Бриджмена, хотя из названия статьи следует, что в ней обсуждается рост методом движущегося нагревателя.

На стр. 122 автор, отмечая недостатки роста кристаллов CdTe, CdZnTe методами «dewetting» и «encapsulated», указывает, что «... капсулирование в жидкой оболочке приводило к переохлаждению...». При этом автор ссылается на работы [245, 247], выполненные «...в условиях невесомости на орбите...». Однако, насколько мне известно, в условиях микрогравитации обычно используют кварцевые тигли, покрытые пироуглеродом, что должно незначительно сказываться на процессах теплопереноса.

На Рис. 77 не указано, где а) и б) на нем. Кроме того, сами данные в графиче-

ском виде уже представлялись в диссертации Н. Колесникова, и большого смысла их повторять я не вижу.

Рис. 91 на стр. 144 просто пропущен, хотя на него есть ссылка.

6. По тексту диссертации имеют место неудачные стилистические выражения:

Не звучит фраза ... *становятся актуальными не только задачи улучшения оптических, механических и других характеристик этих материалов, но также важно иметь представление ...* (стр. 4);

... *были разработаны условия...* или ... *Предложены условия роста...* (на стр. 7 и 12) - лучше, мне кажется, к слову «условия» подходит «найжены» или «определены».

...*Свойства прессованных керамик были ниже, чем у монокристаллов...* (стр. 68)

Фраза ...*бесконтактный метод, при котором растущий кристалл CZT капсулируют в жидкую оболочку из оксида бора, который затвердевает в состоянии стекла, отделяя кристалл от стенок кварцевого тигля [243, 246] и подобные методы «несмачивания» [245], при которых растущий кристалл отделяют от стенок кварцевой ампулы жидким слоем, чтобы уменьшить прилипание и растрескивание слитка...* (на стр. 120) очень перегружена местоимением «который». Вероятно, это предложение нужно было разделить на несколько для лучшего восприятия.

Высказанные замечания не снижают теоретической и практической значимости работы.

Достоверность и новизна научных положения и выводов и рекомендаций не вызывает сомнений. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Полнота исследований подтверждается наличием 31 публикации в рейтинговых отечественных и зарубежных журналах, а также многочисленными выступлениями на отечественных и международных конференциях. Соискателем получено 13 патентов, научно-технические достижения подтверждаются многочисленными дипломами и медалями специализированных выставок и форумов.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния по пунктам 1, 3 и 6 области исследования.

В целом, диссертационная работа Борисенко Е. Б. «Фазовые превращения и рек-



ристаллизация галогенидов и халькогенидов металлов», представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой изложены новые научно обоснованные технические, технологические или иные решения, в частности, направленные на изучение природы свойств и создание физических основ промышленной технологии получения кристаллических материалов, таких как ЩГК, кристаллы халькогенидов металлов АПВVI и АППВVI. внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны. По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует критериям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора технических наук, а ее автор Борисенко Елена Борисовна заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Я даю свое согласие на обработку персональных данных (Приказ Минобрнауки России от 01.07.2015 № 662).

доктор технических наук по специальности  
05.27.06 «Технология и оборудование для производства полупроводниковых материалов и приборов электронной техники», с.н.с.,  
директор ООО "Центр материаловедения «Фотон»,  
601655, Александров, ул. Ческа-Липа, д.10  
(916) 571-54-90, michael.a.gonik@gmail.com

Гоник Михаил  
Александрович

Подпись руки Гоника М.А. удостоверяю  
Начальник отдела кадров «ЦМ «Фотон»

Лебедева Г.Е.



01.09.2021