

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФТИ им. А. Ф. Иоффе
преф., докт. физ.-мат. наук

С.В. Иванов

«16» сентября 2021 г.



ведущей организации на диссертационную работу Борисенко Елены Борисовны «Фазовые превращения и рекристаллизация галогенидов и халькогенидов металлов», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Актуальность темы диссертации определяется потребностью современных технических средств в материалах с определенными характеристиками для практического использования в лазерной оптике, сцинтилляционных счетчиках, детекторах ионизирующих излучений, а также в нелинейной оптике, оптоэлектронике. Среди таких материалов - исследуемые в данной работе щелочно-галлоидные кристаллы, имеющие высокую прозрачность и высокий порог оптического пробоя в ИК диапазоне, кристаллы АПВVI, которые помимо использования в лазерной оптике, нашли применение в производстве детекторов ионизирующих излучений благодаря высокому энергетическому разрешению, что делает их конкурентоспособными в этой области, кристаллы халькогенидов галлия, которые как и другие материалы, исследованные в этой работе, применяются в ИК оптике, и, кроме того, имеют особое значение для нелинейной оптики, как преобразователи частот в ИК и ТГц диапазонах. Многие свойства всех этих кристаллов, в первую очередь, оптические, хорошо изучены. Однако, в этих диэлектриках и полупроводниках оказались малоизученными фазовые превращения и изменения микрострук-

туры стимулированные пластической деформацией, обработкой давлением, термообработкой, недостаточно изучено влияние условий кристаллизации на микроструктуру и фазовый состав, что и определило направление данных исследований. Важным аспектом практического применения является стабильность свойств выращенных кристаллов, и кристаллов, подвергшихся различным обработкам, применяемым для улучшения их свойств. Этим обусловлена необходимость исследования рекристаллизации, старения, полиморфных превращений в чистых и легированных кристаллах щелочных галоидов, халькогенидах кадмия, цинка и галлия при обычных условиях, комнатной температуре, нормальном давлении, нормальной и повышенной влажности.

Диссертация содержит 259 страниц текста (включая список литературы и приложения), 141 рисунок и 12 таблиц. Список литературы включает 296 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований, приводится литературный обзор, описывающий текущее состояние вопросов, затрагиваемых в диссертации.

В первой главе были экспериментально изучены кинетика и механизмы статической рекристаллизации и старения при комнатной температуре после пластической деформации, а также после полиморфного превращения под давлением чистых и слабелегированных щелочно-галоидных кристаллов, влияние этих процессов на механические свойства ЩКГ. Найдены концентрации стронция для легирования KCl, и режимы пластической деформации, обеспечивающие суммарное твердорастворное упрочнение и упрочнение пластической деформацией. Было установлено, что приобретенный прирост твердости намного выше, чем в нелегированных кристаллах KCl после такой же обработки, и сохраняется длительное время за счет торможения роста зерен на ранних стадиях рекристаллизации, благодаря выделению по границам зерен частиц фазы K_2SrCl_5 . Исследованы различия в кинетике рекристаллизации и старения кристаллов KCl:Sr после пластической деформации и после полиморфного превращения под давлением. Впервые с применением специ-

альной методики рентгеновской дифракционной съемки показано, что полиморфное превращение из модификации NaCl(B1) в модификацию CsI(B2) является не полностью обратимым.

Во второй главе предложен способ холодного прессования нанопорошков CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $ZnSe_{1-x}Te_x$ для получения керамики плотностью 95% рентгеновской плотности. Было исследовано фазовое превращение из гексагональной в кубическую фазу при холодном прессовании нанопорошков и последующем отжиге полученных керамических материалов. Разработаны режимы для создания плотной однофазной керамики, исследована микроструктура, текстура, фазовый состав после деформации и отжигов, измерены механические, электрические, оптические характеристики керамики. Показана перспективность применения нового материала для использования в детекторах ионизирующих излучений, поскольку керамический материал более высокоомный, однородный по составу и его себестоимость ниже, чем у монокристаллов.

В третьей главе исследовано влияние микрогравитации на состав, структуру и свойства монокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$, выращенных из расплава. Экспериментально показаны преимущества выращивания кристаллов методом движущегося нагревателя на борту космического аппарата, по сравнению с ростом на Земле. Высокая чистота полученных в условиях микрогравитации кристаллов, равномерность распределения компонентов, высокое электросопротивление определили перспективность последующих экспериментов в космосе для получения материалов CZT детекторной чистоты.

В четвертой главе рассмотрены особенности выращивания и легирования слоистых кристаллов халькогенидов галлия. Показано, что, в зависимости от условий роста, наблюдается послойный или дендритный рост кристаллов. Впервые изучены дендриты в GaSe и GaTe и показан фрактальный характер их роста. Определены условия роста, заданы конкретные параметры, которые необходимы для выращивания крупногабаритных монокристаллов соединений GaSe, GaS стехиометрического состава, и твердых растворов на

их основе. Измеренные свойства этих кристаллов показали перспективность их использования в лазерной и нелинейной оптике, кристаллы твердых растворов на основе GaSe с различным содержанием серы могут быть использованы для варизонных полупроводников.

Предложен метод легирования кристаллов GaSe эрбием, позволивший в 2.5 раза увеличить растворимость эрбия в твердом состоянии по сравнению с известными из литературы значениями, что используют для повышения нелинейности кристаллов селенида галлия. Экспериментально показано, что в GaSe(Er) есть дефекты упаковки, которые связаны с наличием 2-3 об% поли-типов, присутствующих в кристалле помимо основного ϵ -GaSe.

Впервые при выращивании из расплава получен монокристалл GaTe в метастабильной гексагональной модификации и экспериментально исследованы различные стадии его полиморфного превращения при комнатной температуре и нормальном давлении в моноклинную модификацию с сохранением инвариантной плоскости.

Впервые методом газового транспорта выращен однофазный полностью упорядоченный монокристалл CrNb_3S_6 , и с помощью рентгенофазового анализа определены структура и параметры решетки, и впервые использован метод высокочастотных потерь в переменном магнитном поле для измерения температуры Кюри, которая составила 115K.

В заключении приведены основные результаты и сформулированы общие выводы.

Можно выделить следующие, наиболее значимые результаты работы, определяющие ее **научную новизну**:

1. Впервые исследована кинетика рекристаллизации после холодной пластической деформации кристаллов KCl легированных стронцием в составе пересыщенного твердого раствора. Показано, что роль легирующей добавки оказывает решающее влияние на механизм и кинетику рекристаллизации. Показано, что на первой стадии образуются зерна двойниковых ориентаций, рост которых сдерживается выделением частиц второй фазы из твердого рас-

твора. В результате этого удается заметно повысить механические свойства кристаллов KCl и продлить стабильность упрочненной деформированной матрицы.

2. Экспериментально показано, что в кристаллах KCl после полиморфного превращения под давлением 20-21 кбар фаза высокого давления сохраняется не менее года после снятия давления. Определено, что хотя эффект приращенния твердости кристаллов KCl:Sr при обработке высоким давлением на 40% выше, чем после ПД, высокая твердость не сохраняется длительно, поскольку рекристаллизация идет в 3 раза быстрее, а процессы старения в 3-4 раза медленнее, чем после ПД. Показано, что эти различия связаны с механизмами взаимодействия упрочненной матрицы с примесью в процессе старения.

3. Впервые исследованы условия полиморфного превращения из гексагональной в кубическую фазу при компактировании нанопорошков AIBVI. Разработаны методики холодного прессования нанопорошков $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $ZnSe_{1-x}Te_x$, CdTe и получена однофазная керамика плотностью не менее 95% рентгеновской плотности, которая может в ряде применений заменить монокристаллы.

4. Впервые изучен дендритный рост в кристаллах GaSe при кристаллизации из расплава. Показано, что дендритные структуры в кристаллах селенида галлия характеризуются масштабной инвариантностью, их рост хорошо описывается известной моделью ограниченной диффузией агрегации кластеров (ОДА). Предложены условия роста, (скорость вытягивания, градиент температуры и давление инертного газа) обеспечивающие нормальный, послойный рост монокристаллов GaSe точной стехиометрии и высокого качества.

5. Показано, что полиморфное превращение при комнатной температуре и нормальном давлении монокристаллов GaTe из гексагональной в моноклинную модификацию является диффузионным, нонвариантным, с сохранением плоскости габитуса.

6. Разработана методика синтеза и последующего роста из расплава кристаллов селенида галлия легированных эрбием, позволяющая в 2.5 раза по-

высвить растворимость Er в твердом растворе (ТР) на основе ϵ -GaSe в сравнении с ранее известным значением. Экспериментально показано, что в кристаллах присутствуют дефекты упаковки (ДУ), что связано с наличием границ политипов, которые обнаружены в количестве 2-3% от общего объема GaSe.

Все научные результаты получены впервые, и авторский приоритет соискателя по представленным разработкам подтвержден целым рядом научных публикаций и патентов.

Разработанные в результате проведенных исследований методики и полученные материалы можно использовать для создания оптических элементов, работающих в ближнем, среднем и дальнем ИК диапазонах (KCl, LiF, CdTe, ZnSe, GaSe), оптических преобразователей ТГц частот (GaSe, GaSe_{1-x}S_x), для фотодетекторов (GaTe, GaSe), для оптоэлектроники, приборов детектирования ионизирующих излучений (CdTe, Cd-Zn-Te), в качестве подложек для выращивания пленок методом осаждения из пара (ZnSe, ZnTe, CdTe), что определяет **практическую значимость** работы.

Достоверность результатов, изложенных в диссертации, подтверждается публикациями в отечественных и зарубежных изданиях, включенными в базу WoS (Core Collection), содержание работы докладывалось на 43-х международных конференциях, содержится в описаниях патентов на изобретения, а и в отчетах о выполнении проектов и договоров на выполнение научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает ее содержание. Диссертация написана грамотно, содержит много информативных иллюстраций высокого качества, материал представлен последовательно, работа хорошо оформлена.

К недостаткам диссертации следует отнести:

1. В Главе 1 обсуждаются механические свойства чистых и легированных кристаллов KCl после холодной деформация при температурах 150-250°C

до больших степеней. Однако, не приведена ни одна кривая деформации, подтверждающая это.

2. Рекристаллизация щелочно-галлоидных кристаллов после деформации наблюдалась и до этой работы. В чем новизна полученных результатов?

3. На Рис. 19, стр. 47 не указан разброс экспериментальных значений микротвердости. То же замечание касается Таблицы 2 на стр. 51.

4. Есть небрежности в оформлении. Например, Таблица 11 с разными названиями и содержанием есть на стр. 143 и на стр. 158.

Заключение

Однако данные замечания не ставят под сомнения основные результаты работы и не снижают ее значимости.

Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, в которой решена актуальная научная проблема сформулированная в цели исследования: на основе анализа фазовых и структурных превращений в кристаллах щелочных галлоидов, полупроводниковых соединений АПВVI и АШВVI были разработаны научно- и технологически обоснованные условия кристаллизации для получения заданного состава и структуры, а также разработаны методики для управления фазовым составом, микроструктурой и свойствами полученных моно- и поликристаллов путем различных обработок для их дальнейшего практического применения. Эта научная проблема имеет существенное значение для развития технических наук, связанных с получением новых материалов, обладающих достоинствами в сравнении с традиционно используемые в ряде областей применения, в частности, в детекторах ионизирующих излучений, оптоэлектронике, лазерной и нелинейной оптике. Разработанные соискателем технологические основы повышения механической прочности ШГК, создания однофазных плотных керамических материалов АПВVI, легирования халькогенидов галлия изовалентными добавками и РЗМ для повышения оптических характеристик, несомненно, вносят ощутимый вклад в решение практических задач.

Результаты, полученные соискателем, также имеют важное значение для развития научных представлений о фазовых и структурных превращениях кристаллов халькогенидов галлия, AIBVI и щелочных галоидов. Выводы диссертации вполне обоснованы.

Диссертационная работа Е.Б. Борисенко «Фазовые превращения и рекристаллизация галогенидов и халькогенидов металлов» полностью отвечает критериям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ №842 от 24.09.2013), 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».

Выступление Борисенко Елены Борисовны и отзыв на диссертацию ведущей организации заслушан и одобрен на объединенном научном семинаре лабораторий физики прочности и пластичности Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе, протокол № 7 от «10 » сентября 2021 года.

Зав. лабораторией Физики прочности,
доктор физико-математических наук
(01.04.07 – физика конденсированного состояния),
главный научный сотрудник

 _____ Кадомцев А. Г.

Секретарь семинара
к.ф.-м.н, с.н.с.

 _____ Дамаскинская Е.Е.

Сведения о ведущей организации

Адрес: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Телефон: (812) 292-73-12

Электронный адрес: post@mail.ioffe.ru