

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.136.01
(Д 002.100.02), СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТА ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА ИМЕНИ Ю.А. ОСИПЬЯНА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 26 октября №38

О присуждении Борисенко Елене Борисовне, гражданину РФ, ученой степени доктора технических наук.

Диссертация «Фазовые превращения и рекристаллизация галогенидов и халькогенидов металлов» по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния принята к защите 28 июня 2021 г. (протокол заседания №31) диссертационным советом 24.1.136.01 (Д 002.100.02), созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2, приказ Минобрнауки от 17.10.2019 № 965/нк.

Соискатель Борисенко Елена Борисовна, 26 апреля 1961 года рождения, в 1991 году окончила аспирантуру Института физики твердого тела Российской академии наук, диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук «Влияние ультразвуковой кавитационной обработки на механические свойства щелочно-галлоидных кристаллов» защитила в 1992 году в диссертационном совете Д 003.12.01, созданном на базе Института физики твердого тела Российской академии наук, работает старшим научным сотрудником в Федеральном государственном учреждении Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Лаборатории физико-химических основ кристаллизации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук.
Научного консультанта нет.

Официальные оппоненты:

Крапошин Валентин Сидорович, доктор технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана» (Национальный исследовательский университет), кафедра материаловедения, профессор кафедры «Материаловедение»;

Ходос Игорь Иванович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН), Лаборатория просвечивающей электронной микроскопии, главный научный сотрудник;

Гоник Михаил Александрович, доктор технических наук, старший научный сотрудник Общества с ограниченной ответственностью Центр материаловедения Фотон, директор,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, в своем положительном отзыве, подписанном Кадомцевым Андреем Георгиевичем, доктором физико-математических наук, заведующим лабораторией «Физика прочности», главным научным сотрудником; Ивановым Сергеем Викторовичем, директором ФТИ им. А.Ф. Иоффе, доктором физико-математических наук, профессором, и Дамаскинской Е.Е., секретарем семинара, кандидатом физико-математических наук, старшим научным сотрудником, указала, что рассматриваемая диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, достоверность результатов и обоснованность выводов не вызывают сомнений. Разработанные соискателем технологические основы повышения механической прочности ЦГК, 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, АПВVI и щелочных галоидов. Работа отвечает всем требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Соискатель имеет 76 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 30

статей и одна монография, которые опубликованы в рецензируемых научных изданиях. Указанные в диссертации сведения об опубликованных работах достоверны.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. E.B. Borisenko, V.A. Gnesin. Low-Temperature Static Recrystallization in Strontium Doped Potassium Chloride// Scripta Mater. 2001. V. 44. P. 923-927.
2. N.N. Kolesnikov, V.V. Kveder, E.B. Borisenko, D.N. Borisenko, R.B. James. Structure and properties of CdTe ceramics produced through nanopowder compaction // J. Cryst. Growth. 2005. V. 285. P. 339-344.
3. N.N. Kolesnikov, E.B. Borisenko, D.N. Borisenko, V. K. Gartman. Influence of growth conditions on microstructure and properties of GaSe crystals // J. Cryst. Growth. 2007. V. 300, No 2. P. 294-298.
4. Н.Н. Колесников, Е.Б. Борисенко, Д.Н. Борисенко, С.И. Божко. Формирование фрактальных структур в кристаллах GaSe, выращенных из расплава // Изв. РАН, Сер. физич. 2009. Т. 73, № 9. С. 1361-1363.
5. E.B. Borisenko, N.N. Kolesnikov, D.N. Borisenko, S. I. Bozhko. Microhardness and structural defects of GaSe layered semiconductor // J. Cryst. Growth. 2011. V. 316. P. 20-24.
6. N.N. Kolesnikov, E.B. Borisenko, D.N. Borisenko, I.I. Zverkova, A.N. Tereschenko, A.V. Timonina, I.B. Gnesin, V.K. Gartman. Ceramic material ZnSe(Te) fabricated by nanopowder technology: Fabrication, phase transformations and photoluminescence // J. Cryst. Growth. 2014. V. 401. P. 849-852.
7. Е.Б. Борисенко, В.А. Березин, Н.Н. Колесников, В.К. Гартман, Д.В. Матвеев, О.Ф. Шахлевич. Структурное и магнитное упорядочение монокристаллов CrNb₃S₆ выращенных методом газового транспорта // ФТТ. 2017. Т. 59, №7. С. 1286-1289.
8. E. Borisenko, D. Borisenko, A. Timonina, N. Kolesnikov. Nonvariant polymorphic transition from hexagonal to monoclinic lattice in GaTe single crystal // J. Cryst. Growth. 2020. V. 535. P. 125548-1-5.

Личный вклад автора в работы, включенные в диссертацию, был значительным. В большинстве работ автор участвовал в постановке задачи, отвечал за планирование эксперимента и его выполнение, в котором он принимал непосредственное участие. Совместно с соавторами им были написаны и подготовлены к публикации все вошедшие в работу статьи.

На автореферат поступили 4 положительных отзыва, в которых отмечается, что представляемая к защите работа выполнена на высоком научном уровне, результаты хорошо известны специалистам по получению и исследованию структуры и свойств

кристаллов АПВVI, АПВVI, АПВVII, а также, что по новизне, по теоретической и практической значимости и по актуальности диссертация удовлетворяет требованиям ВАК.

1. Отзыв Морозова Сергея Владимировича, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, доктора физ.-мат. наук, положительный и не содержит замечаний.

2. Отзыв Домбровского Юрия Марковича, профессора кафедры «Физическое и прикладное материаловедение» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Донской государственной технической университет, доктора технических наук, и Щербаковой Елены Евгеньевны, доцента кафедры «Физическое и прикладное материаловедение» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Донской государственной технической университет, кандидата технических наук, в целом положительный, содержит следующие замечания.

- 1) На стр. 16 автореферата описывается получение керамических материалов из нанопорошков АПВVI и утверждается, что плотность керамики составляет 95% рентгеновской плотности. Однако не указано, какими экспериментальными методами измеряли плотность материала.
- 2) В тексте автореферата неоднократно указывается, например, на стр. 26, что на начальной стадии рекристаллизации легированных ЩГК появляются зерна двойниковой ориентации по отношению к исходной ориентации образцов. Но нигде не написано, как определяли ориентацию двойников.
- 3) Из текста также неясно, является ли рост двойниковых зерен отличительной чертой низкотемпературной рекристаллизации легированных кристаллов, или он может наблюдаться и при последеформационном отжиге.

3. Отзыв Благина Анатолия Вячеславовича, заведующего кафедрой «Физика» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Донской государственной технической университет, доктора физико-математических наук, профессора в целом положительный, содержит несущественные замечания.

- 1) В работе получены кристаллы халькогенидов галлия, легированные эрбием с повышенной растворимостью эрбия в твердом растворе. Согласно литературным данным, повышение растворимости эрбия способствует повышению нелинейных характеристик материала. Однако, в работе нет измерений, подтверждающих это.

Из реферата непонятно, проводились ли на этих образцах тесты каких-либо оптических свойств.

- 2) Пункты, входящие в “Положения, выносимые на защиту”, в ряде случаев повторяют те, что указаны в разделе “Научная новизна”.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что официальные оппоненты являются наиболее известными специалистами в области фазовых, в том числе, полиморфных превращений в твердом теле, исследовании кристаллической структуры и дефектов структуры различных неорганических соединений, научных основ и методов выращивания из расплава кристаллов ЦГК, АПВVI и слоистых металлов и полупроводников, а ведущая организация – один из наиболее крупных признанных исследовательских центров в России, где проводятся экспериментальные и теоретические исследования в области физики твердого тела, в том числе по физике прочности кристаллов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Впервые исследована кинетика рекристаллизации после холодной пластической деформации пересыщенного твердого раствора стронция в кристаллах КСl и **показана**, что легирование стронцием радикально изменяет механизм и кинетику рекристаллизации.

Доказано, что на первой стадии рекристаллизации образуются зерна двойниковых ориентаций, рост которых тормозят частицы второй фазы, выделяющейся из твердого раствора. Благодаря этому сохраняются повышенные механические свойства кристаллов КСl и стабильность упрочненной деформированной матрицы.

Разработаны условия легирования и деформации, обеспечивающие заметное повышение прочности и твердости кристаллов и длительную стабильность полученных свойств.

Показано, что в легированных стронцием кристаллах хлорида калия в условиях повышенной влажности образуются кристаллогидраты, что приводит к деградации свойств и разрушению кристаллов после деформации. **Предложены** режимы вакуумной и термической обработки для предотвращения образования этих соединений.

Методами рентгенофазового анализа впервые **показано**, что в кристаллах КСl после полиморфного превращения под давлением 20-21 кбар фаза высокого давления сохраняется не менее года после снятия давления.

Установлено, что хотя эффект приращения твердости кристаллов KCl:Sr при обработке высоким давлением на 40% выше, чем после пластической деформации, высокая твердость не сохраняется длительно, поскольку рекристаллизация после полиморфного превращения идет в 3 раза быстрее, а процессы старения в 3-4 раза медленнее, чем после пластической деформации. **Показано**, что это связано с различными механизмами взаимодействия упрочненной матрицы с примесью в процессе старения. Впервые исследованы условия полиморфного превращения из гексагональной в кубическую фазу при холодном прессовании и отжиге нанопорошков АПВVI.

Разработаны методики компактирования нанопорошков $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $ZnSe_{1-x}Te_x$, CdTe и получена однофазная керамика плотностью не менее 95% рентгеновской плотности. Это позволило исследовать условия перехода из гексагональной в кубическую решетку при пластической деформации нанопорошков АПВVI.

Практическая значимость этих результатов состоит в том, что в ряде применений полученная керамика может заменить монокристаллы.

Впервые изучен дендритный рост при кристаллизации из расплава GaSe и **показано**, что дендритные структуры являются фракталами с размерностью 1.7. Они характеризуются масштабной инвариантностью, их рост хорошо описывается известной моделью ограниченной диффузией агрегации кластеров (ОДА).

Для метода вертикальной зонной плавки **установлены** условия роста (скорость вытягивания, градиент температуры и давление инертного газа), обеспечивающие нормальный послойный рост монокристаллов GaSe точной стехиометрии и высокого структурного совершенства.

Доказано, что при комнатной температуре и нормальном давлении происходит полиморфное превращение из гексагональной в моноклинную модификацию монокристаллов GaTe. **Показано**, что оно является диффузионным, нонвариантным, с сохранением плоскости габитуса. Эти результаты расширяют представления о полиморфных превращениях в теллуриде галлия.

Разработана методика синтеза и последующего безградиентного роста из расплава монокристаллов селенида галлия, легированных эрбием, позволяющая в 2.5 раза повысить растворимость Er в твердом растворе на основе ϵ -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. Полученные результаты расширяют представления о фазовых

и структурных превращениях в практически важных материалах полупроводниковых соединений.

Теоретическая и практическая значимость исследования обоснована тем, что: в целом, в работе решаются научные и практически важные проблемы стабильности свойств кристаллов щелочных галоидов, халькогенидов АІІВІ и АІІІВІ после выращивания и дополнительных обработок, таких, как пластическая деформация, прессование, обработка давлением и другие. Изучены важные, но прежде не исследовавшиеся аспекты фазовых превращений и структурных изменений в кристаллах после указанных воздействий при комнатной температуре и нормальном давлении, при различной влажности воздуха. На основании полученных результатов предложены режимы легирования, деформации и термообработок, обеспечивающие улучшение и стабильность характеристик этих материалов, практически важных для применений в оптике, оптоэлектронике, детекторах ионизирующих излучений. Фундаментальные исследования показали, что после полиморфного превращения под давлением в кристаллах КСІ, чистых или легированных стронцием, сохраняется доля фазы высокого давления, которая остается метастабильной при нормальном давлении и комнатной температуре. Экспериментально исследованы изменения кристаллической структуры при полиморфном превращении из гексагональной в моноклинную модификацию монокристаллов GaTe при нормальном давлении и комнатной температуре.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что разработаны и доведены до готовности к практическому применению следующие результаты работы, включенные в перечень ИФТТ РАН «Результатов и разработок готовых к практическому применению» за последние 10 лет: методика холодного прессования нанопорошков CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe, ZnSe_{1-x}Te_x и получения однофазной керамики из этих материалов; методика получения кристаллов GaTe вертикальной зонной плавкой под давлением инертного газа; методики получения вертикальной зонной плавкой под давлением инертного газа монокристаллов GaSe_{1-x}S_x (x = 0-1); методики синтеза и роста из расплава кристаллов GaSe, легированных эрбием; получение новых материалов для источников излучения видимого диапазона на основе 2D структур GaSe и GaTe; способ синтеза GaS, позволяющий получить высокочистый однофазный материал.

Разработанные в результате проведенных исследований методики и полученные материалы могут применяться: в проходной, выводящей, фокусирующей (КСІ, LiF, CdTe, ZnSe), светоделительной и фильтрующей (CdTe, Cd-Zn-Te, GaSe) лазерной оптике инфракрасного (ИК) диапазона; в качестве оптических преобразователей частот ИК и ТГц

диапазонов (GaSe, GaSe_{1-x}S_x, GaTe гексагональный); для твердотельных элементов сцинтилляционных счетчиков (ZnSe(Te), LiF) и детекторов ионизирующих излучений (CdTe, Cd-Zn-Te), фотодетекторов (GaSe, GaTe).

По мнению официального оппонента Гоника М.А.: “Результаты работы целесообразно использовать в научных организациях и организациях 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»”.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Результаты получены на сертифицированном калиброванном оборудовании, их достоверность обеспечена использованием современных методик измерений для получения данных о кристаллической структуре, микроструктуре, механических, оптических и электрических свойствах исследуемых кристаллов, воспроизводимостью результатов в независимых экспериментах, имеется также согласие с другими экспериментальными работами на данную тему. Все работы опубликованы в ведущих рецензируемых журналах, прошли апробацию на международных и всероссийских конференциях.

Личный вклад соискателя состоит в:

участии в работе на всех этапах процесса от постановки задачи до написания и подготовки к печати статей. **Методически** автор проводил все включенные в работу металлографические исследования и делал фотографии микроструктуры с помощью световой микроскопии. Автор также проводил самостоятельно большинство тестов механических свойств и выполнял рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ с помощью известных методик обработки дифракционных картин и программного анализа дифракционных спектров. Автору принадлежит **идея** исследования устойчивости структуры и свойств ЦГК после различных обработок, которая позволила получить новые сведения о механизмах низкотемпературной рекристаллизации и старения, и определить конкретные условия упрочнения и стабилизации структуры этих кристаллов. Автором **установлены** условия перехода из вюрцита в сфалерит при компактировании керамики из нанопорошков АПВVI и **предложены** условия прессования и последеформационных отжигов для получения однофазных керамик в стабильной кубической модификации. Автором впервые **обнаружены** дендриты в кристаллах GaSe и GaTe, что позволило **установить** диапазоны режимов для нормального и дендритного роста этих кристаллов из расплава. Автором **показано**, что рост дендритов в GaSe

описывается моделью ограниченной диффузией агрегации (ОДА) кластеров и экспериментально получена их фрактальная размерность. Автором впервые исследовано полиморфное превращение из гексагональной в моноклинную модификацию в монокристаллах GaTe, выращенных из расплава. Все научные результаты получены впервые, и авторский приоритет соискателя по представленным разработкам подтвержден целым рядом научных публикаций и патентов. Личный вклад соискателя состоит также в апробации результатов исследований, выступлениях на семинарах, презентациях на международных конференциях, подготовке и написании всех статей, и участии в написании ряда заявок на выдачу патентов на изобретения, вошедших в диссертацию, а также в руководстве грантами или участии в них.

Соискатель Борисенко Е.Б. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и замечания.

Диссертация Борисенко Е.Б. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научных задач и новые научно обоснованные технологические решения, имеющие значение для развития материаловедения полупроводников и диэлектриков, физики полупроводников и технологии полупроводниковых материалов, и отвечает всем требованиям ВАК к докторским диссертациям.

На заседании 26 октября 2021 года диссертационный совет принял решение присудить Борисенко Елене Борисовне ученую степень доктора технических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 23 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 23, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук
27 октября 2021 г.



Левченко А.А.
Курлов В.Н.