

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию

Борисенко Елены Борисовны

на тему: «Фазовые превращения и рекристаллизация галогенидов и халькогенидов металлов», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация Борисенко Е.Б. посвящена вопросам экспериментального изучения фазовых превращений, рекристаллизации, дефектов кристаллической структуры, определяющих совокупность физических свойств ряда галогенидов и халькогенидов металлов в различных условиях. В работе изучены фазовые превращения (ФП) в твердом состоянии щелочных галоидов, халькогенидов цинка, кадмия, галлия под воздействием пластической деформации, всестороннего сжатия, изучено влияние условий кристаллизации соединений АПВVI и АПВVI на фазовый состав, структуру и свойства выращенных кристаллов. Исследованы изменения физических свойств кристаллов после таких воздействий с течением времени в зависимости от внешних условий, в первую очередь, температуры и влажности среды.

Несмотря на то, что кристаллы щелочных галоидов и АПВVI выращиваются из расплава с начала 70х годов прошлого века и широко применяются в лазерной оптике ИК диапазона, потребность в улучшении свойств этих материалов продолжает оставаться актуальной, а области применения расширяются. Так, кристаллы АПВVI, в особенности CdTe, ZnTe, Cd-Zn-Te, применяются как материалы детекторов ионизирующих излучений, а халькогениды галлия с гексагональной решеткой, обладающие оптической анизотропией, применяются в нелинейной оптике в качестве конвертеров частот ИК и ТГц диапазонов. Щелочно-галоидные кристаллы востребованы ввиду их высокого светопропускания одновременно в ИК и ТГц диапазонах, например, в лазерах с двойной накачкой, в тепловизорах. В этой связи выполненные в работе исследования фазового состава и структуры для получения необходимых свойств на основе анализа фазовых превращений при кристаллизации и в твердом состоянии после различных обработок актуальны и имеют как научное, так и практическое значение.

В первой главе описаны предложенные методы упрочнения ЩГК с помощью совместного действия легирования и пластической деформации (ПД) и выполненные на их основе исследования, показавшие заметное повышение механической твердости и прочности, а также стабильность улучшенных свойств. Были впервые изучены кинетика и механизмы рекристаллизации и старения при комнатной температуре в кристаллах твердых растворов KCl:Sr после их пластической деформации, а также после обработки высоким давлением. Впервые показано, что полиморфное превращение кристаллов KCl не полностью обратимое- часть фазы высокого давления остается при нормальном давлении. Были предложены режимы термообработки (ТО), обеспечивающие сохранение высоких механических свойств деформированных легированных кристаллов ЩГК в условиях повышенной влажности.

Во второй главе рассмотрены новые материалы - керамики из нанопорошков двойных и тройных соединений халькогенидов галлия и цинка. Разработаны методики прессования нанопорошков АПВVI при комнатной температуре, без смазок и связующих веществ, для получения однородного по составу керамического материала высокой плотности, близкой к монокристаллу. Специальные режимы термообработки обеспечили получение однородного химического и фазового состава керамик из нанопорошков, которые обладают многими свойствами на уровне выращенных из расплава монокристаллов, а по некоторым параметрам даже превосходят последних, в то время как себестоимость такой керамики оказались в несколько раз ниже в сравнении с монокристаллами. Все это делает эти нанопорошки перспективными для применений в детекторах ионизирующих излучений.

В третьей главе исследовано влияние микрогравитации и предложены научно обоснованные режимы кристаллизации методом движущегося нагревателя с зоной расплава, обогащенной Te. Эти исследования показали перспективность выращивания кристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ детекторной чистоты на борту космических аппаратов для последующего использования в детекторах ионизирующих излучений благодаря более однородному распределению компонентов и существенному уменьшению размеров включений теллура в сравнении с кристаллами, выращенными в обычных условиях.

Четвертая глава посвящена, в основном, материалам для нелинейной оптики. Исследованы условия кристаллизации из расплава, обеспечивающие послойный рост кристаллов халькогенидов галлия GaSe, GaTe и $GaSe_{1-x}S_x$, их структура, оптические и механические свойства. В отличие от известных методов выращивания из расплава, применяемый метод вертикальной зонной плавки под давлением инертного газа позволил намного увеличить скорость роста без потери качества кристаллов. Это очень важно для легко диссоциирующих соединений, какими являются халькогениды галлия, поскольку такой способ выращивания обеспечил получение крупных монокристаллов стехиометрического состава. Впервые в этих кристаллах изучен дендритный рост и математически показано, что он имеет фрактальный характер и описывается моделью ограниченной диффузии агрегации кластеров (ОДА). В работе получила развитие используемая в последнее время методика улучшения оптических характеристик кристаллов халькогенидов галлия путем легирования. Предложен метод легирования GaSe эрбием, позволивший в 2.5 раза увеличить растворимость эрбия в твердом растворе при выращивании кристаллов из расплава в сравнении с известными ранее значениями, что практически важно для повышения нелинейных характеристик этого материала, используемого в частотных преобразователях ТГц и ИК диапазонов. Показано, что наличие 2-3% политипов, наряду с основной фазой e-GaSe, приводит образованию дефектов упаковки. Выращены кристаллы $GaSe_{1-x}S_x$ в полном диапазоне концентраций легирующего вещества, серы, представляющие собой непрерывный ряд твердых растворов. Обоснована возможность их использования в качестве варизонных полупроводников.

В результате применения методики выращивания вертикальной зонной плавкой удалось получить крупногабаритные кристаллы GaTe с гексагональной решеткой, в то время как в условиях сравнительно медленного роста из расплава другими методами получают стабильную фазу GaTe с моноклинной решеткой. Гексагональная модификация

известна только в тонких пленках, осажденных на подложку. Автором были впервые исследованы изменения в кристаллической структуре на стадиях полиморфного превращения из гексагональной в моноклинную фазу при нормальном давлении и комнатной температуре на разных стадиях и показано, что этот процесс представляет собой диффузионное превращение с инвариантной плоскостью межфазной границы.

В целом, в работе решен ряд научных и практически важных проблем стабильности свойств, структуры, фазового состава, фазовых превращений в кристаллах щелочных галоидов и халькогенидах АПВІ и АШВІ после выращивания и/или последующих обработок. Предложены режимы легирования, деформации и термообработок, обеспечивающие улучшение и стабильность характеристик этих материалов, практически важных для применений в оптике, оптоэлектронике, детекторах ионизирующих излучений. Полученные новые научные результаты имеют важное значение для практического использования, что подтверждается патентами на изобретения РФ, актами испытаний, справками о готовности многих разработок к практическому применению, дипломами различных международных и национальных выставок, приведенными в Приложении.

Достоверность и объективность результатов, полученных с применением современных методик выращивания и исследования структуры и ряда свойств кристаллов ЦГК, АПВІ, АШВІ, несомненны. Экспериментальные результаты многократно подтверждены повторными экспериментами. Статьи автора, содержащиеся в базе Web of Science и списке ВАК, регулярно цитируются. Результаты, представленные в работе, прошли апробацию на 43 международных конференциях, опубликованы в 30 статьях в научных журналах и 1 монографии. На разработанные способы получения материалов и оригинальных изделий, разработанных в процессе проведения исследований, получено 13 патентов на изобретения. Данные о проделанной работе содержатся в отчетах о выполнении проектов НИР и ОКР.

Диссертация Е.Б. Борисенко содержит 259 страниц текста, 141 рисунок и 12 таблиц и состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы, приложений. Список литературы включает 296 наименований.

По диссертации можно высказать ряд критических замечаний.

1. В списке литературы отсутствуют ссылки на современные работы по исследованиям роста и свойств щелочно-галоидных кристаллов, в частности, кристаллов хлористого калия, который рассматривается в диссертации.
2. Некоторые величины, например, давление приводятся в диссертации в разных системах единиц. Например, на стр. 109 указано давление в откачанной ампуле 1.3 Па, давление атмосферы аргона 1.18 МПа, тогда как на стр. 138 для давления в откачанной ампуле приводится величина 10^{-3} мбар, а давление аргона 9 атм. Это затрудняет чтение и возможность сравнивать величины.
3. В Главе 3 на основе экспериментальной дифрактограммы сделан вывод (стр. 126), что выращен кристалл состава $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$. Однако не приводятся значения параметров решеток и номера карточек в базе данных, которые использовались для рентгенофазового анализа и для расчета параметра решетки твердого раствора по закону Vegарда. Это следовало бы сделать, поскольку в соответствии с кристаллографической базой данных

PDF-2 параметры решетки чистого CdTe могут сильно различаться, например, в кубической решетке $a = 6.28 \text{ \AA}$ (03-065-1046) или $a = 6.481 \text{ \AA}$ (00-015-0770).

4. Не всегда понятно, каков личный вклад автора. Например, на стр. 162-175 при описании экспериментов по выращиванию кристаллов GaSe легированных эрбием, упоминается вклад коллег и соавторов в использовании различных методик при выполнении эксперимента, а вклад автора в данном случае неочевиден.

5. Материал, изложенный в параграфе 4.5. “Механические свойства слоистых халькогенидов галлия. Возможности измерений твердости микро- и наноиндентированием”, не имеет, на мой взгляд, явного отношения к теме диссертации.

Сделанные замечания не уменьшают ценности выполненной Борисенко Е.Б. работы, не затрагивают основных положений, выносимых на защиту, не снижают научной и практической значимости результатов, полученных в диссертационной работе. Очевидны ее высокий научный уровень, оригинальность, научная новизна, достоверность полученных результатов. В целом данная диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, которое вносит существенный вклад в разработку средств контроля фазового состава, микроструктуры и свойств полученных моно- и поликристаллов щелочных галоидов, халькогенидов двойных и тройных соединений АПВVI и халькогенидов галлия с помощью научно обоснованных методик выращивания, пластической деформации и термообработки. Экспериментальные результаты и сделанные на их основе выводы обоснованы и достоверны, данные, полученные с помощью современных экспериментальных методик и аналитических средств, надежны и воспроизводимы. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

По актуальности и объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости представленная диссертация соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении научных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (с изменениями «Положения» от 10 ноября 2017 года). Результаты работы соответствуют паспорту специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, включающему разделы: теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств неорганических соединений, диэлектриков в твердом состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления; изучение экспериментального состояния конденсированных веществ, фазовые переходы в них и их фазовые диаграммы состояния; технические и технологические приложения физики конденсированного состояния, а ее автор, Борисенко Елена Борисовна, заслуживает присуждения искомой степени доктора технических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент: Ходос Игорь Иванович,

доктор физико-математических наук, ученое звание: с.н.с. (специальность 01.04.07- физика конденсированного состояния),

главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН», Лаборатория просвечивающей электронной микроскопии.

Адрес места работы: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Осипьяна, 6

Телефон: 84965244193, e-mail: khodos@iptm.ru

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



Подпись Ходоса И.И. заверяю

Ученый секретарь ИПТМ РАН,

к ф.-м.н. Феклисова О.В.

