

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор  
АО «НПП «КВАНТ»



А.В. Яковлев

« 07 »

июня

2017 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе КОЛЕСНИКОВА Николая Николаевича на тему «Физико-химические и технологические основы получения кристаллов халькогенидов металлов, содержащих летучие компоненты», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники»

Диссертационная работа Колесникова Н.Н. посвящена разработке физико-химических и технологических основ получения крупных объемных кристаллов и наноматериалов высокой чистоты, однородных по структуре, собственному и примесному составу, а также управлению свойствами кристаллов в процессе выращивания для последующего практического применения веществ.

В качестве объектов исследования в работе выбран ряд бинарных и тройных халькогенидов цинка и кадмия ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{ZnTe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ,  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ), другие халькогениды металлов ( $\text{GaS}$ ,  $\text{GaSe}$ ,  $\text{GaTe}$ ,  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{FeSe}$ ,  $\text{FeTe}$ ,  $\text{NiS}$ ), а также некоторые оксиды металлов.

В диссертации представлены результаты комплексного изучения свойств указанного класса соединений и процессов получения кристаллов этих веществ. Выполненными исследованиями заполняются пробелы в данных о целом ряде характеристик практически важных наборов

полупроводниковых и сверхпроводящих материалов, а также определяются условия получения из расплава кристаллов с заданными свойствами.

Актуальность темы диссертации не вызывает сомнений, поскольку в настоящее время востребованными являются высокочистые и однородные по составу монокристаллы сложных халькогенидов, практически важных полупроводниковых и сверхпроводящих соединений, а также материалов для инфракрасной оптики и высокочастотных приборов. Обращает на себя внимание новое направление разработок - выращивание нанокристаллов методами газофазного осаждения в потоке гелия и сублимации под высоким давлением инертного газа. Следует отметить, что большинство разработок соискателя являются актуальными не только на момент открытия новых соединений, но и в настоящее время, что подтверждается продуктивной работой соискателя с целым рядом высокотехнологичных отечественных и зарубежных фирм.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа содержит 388 страниц текста (включая список литературы и приложения), 171 рисунок и 21 таблицу. Список литературы включает 471 наименование. Обзор научной литературы представлен по главам.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований.

В первой главе представлены результаты экспериментального определения свойств расплавов II-VI соединений, выполненного с помощью оригинального оборудования, специально разработанного для этих целей.

Во второй главе исследовано изменение собственного состава II-VI соединений в процессах кристаллизации из расплава под давлением инертного газа. Предложено аналитическое решение задачи для случаев изотермической выдержки расплавов, вертикальной направленной кристаллизации модифицированным методом Бриджмена и зонной плавкой.



Третья глава посвящена изучению причин формирования пор (пустот) в кристаллах сульфидов и селенидов цинка и кадмия и разработке методик выращивания малопористых заготовок. Предложены методики получения кристаллов  $A^2B^6$  с низким содержанием пор в виде цилиндрических слитков диаметром до 60 мм или пластин с размерами до  $300 \times 120 \times 20$  мм.

В четвертой главе рассмотрены проблемы взаимодействия халькогенидов металлов с конструкционными материалами и рабочей атмосферой ростовых установок. В частности, рассмотрены вопросы взаимодействия исследуемых соединений с углеграфитовыми деталями, поступления в кристаллы и распределения в них примеси железа, влияния газовых примесей в рабочей атмосфере на свойства халькогенидов металлов. Экспериментально показано, что процесс взаимодействия углеграфитовых материалов с парами II-VI соединений может быть использован, как способ получения графитовых нановолокон. На примере селенида цинка экспериментально показано, что при выращивании кристаллов II-VI соединений из расплава под давлением инертного газа происходит подпитка жидкой фазы примесью Fe. Предложен комплекс технологических мер, обеспечивающих снижение концентрации железа в кристаллах до уровня  $\leq 5 \cdot 10^{-6} \%$  (масс.) за счет снижения содержания CO в рабочей атмосфере.

В пятой главе подробно рассмотрены параметры выращивания кристаллов исследуемых соединений из расплава под давлением инертного газа, основные свойства и практические применения кристаллов в качестве деталей инфракрасной и терагерцовой техники, нелинейной оптики, сцинтилляционных и полупроводниковых детекторов ионизирующих излучений и других изделий.

Предложены методики выращивания крупногабаритных монокристаллов в виде цилиндров или пластин (лент) с низкой плотностью дислокаций и малоугловых границ для изготовления оптических преобразователей частоты.

В качестве альтернативных методик получения объемных материалов на основе II-VI соединений автор предлагает разработки роста кристаллов методом движущейся зоны растворителя в условиях микрогравитации, получение нанокристаллов соединений  $A^2B^6$  в проточном реакторе в потоке гелия с последующими компактированием и отжигом. Получаемые при этом объемные материалы по ряду свойств не уступают кристаллическим аналогам, а по некоторым характеристикам и превосходят их.

В заключении приведены основные результаты и сформулированы общие выводы.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- экспериментально определены объемные эффекты кристаллизации и зависимости поверхностного натяжения расплавов от давления инертного газа для соединений ZnSe, CdSe, ZnS, CdS, ZnTe и CdTe
- разработано аналитическое описание изменения собственного состава расплавов II-VI соединений, позволяющее управлять свойствами кристаллов в процессе выращивания, для процессов изотермической выдержки, вертикальной направленной кристаллизации и зонной плавки под давлением инертного газа;
- исследованы содержание и распределение пор в кристаллах и показан механизм их образования, предложены способы получения кристаллов с низким содержанием таких дефектов;
- разработаны технологические методики выращивания из расплава кристаллов II-VI соединений в форме лент, в том числе, и ориентированных монокристаллических пластин (для CdSe и CdS);
- разработаны методики выращивания монокристаллов халькогенидов галлия ( $GaS$ ,  $GaSe$ ,  $GaTe$ ,  $GaSe_{1-x}S_x$ ) зонной плавкой под давлением инертного газа, создан способ получения объемных монокристаллов теллурида галлия (II) гексагональной модификации;



- предложена технологическая методика получения кристаллов теллурида цинка-кадмия в условиях микрогравитации, разработаны конструкции контейнеров для реализации указанных процессов в бортовых печах «Полизон» и «Полизон-2» космических аппаратов серии «Фотон-М»;
- изучены свойства  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , выращенного в условиях микрогравитации и наземной отработки космических экспериментов, проведено сравнение характеристик этих материалов со свойствами аналогов, полученных на Земле;
- предложены методики выращивания нанокристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ,  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ,  $\text{CdTe}$  и  $\text{CdSe}$  из газовой фазы;
- разработаны способы получения плотных керамических материалов из нанопорошков  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ,  $\text{CdTe}$  и  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , по ряду свойств не уступающих, а по некоторым характеристикам и превосходящих кристаллические аналоги;

Такие результаты, как определение вязкости расплава  $\text{ZnSe}$ ; разработка методик выращивания монокристаллов ВТСП фаз в системе  $\text{Tl-Ba-(Ca)-Cu-O}$ , обнаружение ВТСП фазы  $\text{Tl}_{1,85}\text{Ba}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_{1,15}\text{O}_6$  ( $y \approx 0,02$ ) с критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние 110 К и разработка методики ее выращивания с заданной температурой перехода, были абсолютно новыми на момент их получения. Результаты этих исследований и разработок актуальны и востребованы и по сей день. Все перечисленные выше научные результаты получены впервые, а авторский приоритет соискателя по представленным разработкам подтвержден целым рядом патентов и научных публикаций.

Практическая значимость работы определяется тем, что полученные результаты

- позволили разработать набор технологических методик получения кристаллов халькогенидов металлов, предназначенных для широкого ряда применений в промышленности и научных исследованиях;

- заложили основу дальнейшего развития технологии выращивания кристаллов халькогенидов металлов из расплава;
- создали научно-технический задел для развития технологии получения крупногабаритных кристаллов халькогенидов металлов в условиях микрогравитации;
- определили новое направление получения объемных материалов на основе халькогенидов металлов путем холодного прессования нанопорошков;
- позволили разработать методики получения монокристаллов ВТСП фаз в системе  $\text{Ti-Ba-(Ca)-Cu-O}$ .

Результаты работы можно рекомендовать для использования на предприятиях, выпускающих продукцию для инфракрасной и терагерцовой техники, оптоэлектроники, приборов детектирования ионизирующих излучений, в частности, на предприятиях Государственной корпорации по космической деятельности «Роскосмос» и Государственной корпорации по атомной энергии "Росатом".

Материалы диссертации достаточно полно отражены в работах, опубликованных в отечественных и зарубежных изданиях, в материалах 55 докладов на международных и всероссийских конференциях, в описаниях патентов на изобретения, а также содержатся в отчетах о выполнении проектов и договоров на выполнение научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ.

Всего по материалам диссертации опубликовано 57 научных работ, в том числе 1 монография и 56 статей в национальных и международных рецензируемых научных журналах (из них 15 статей в журналах из списка ВАК), получено 2 авторских свидетельства СССР, 15 патентов РФ на изобретения и 1 патент РФ на полезную модель.

Аннотация диссертации достаточно точно отражает ее содержание. Диссертация написана хорошим языком и качественно оформлена.



К недостаткам диссертации следует отнести некоторую перегруженность экспериментальными результатами. Отсутствие прямой связи данных, полученных при выращивании кристаллов фторидов металлов, с результатами, сообщаемыми для основных объектов исследования, ставит под сомнение целесообразность их рассмотрения в контексте диссертационной работы. Представленные экспериментальные зависимости скорости роста паровых включений в расплаве от среднего размера пор в кристаллах следовало бы дополнить сравнением с модельными расчетами, основанными на современных теоретических представлениях.

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

**Достоверность результатов исследования** подтверждается как апробацией работы, так и обширными экспериментальными данными, полученными с использованием комплекса дополняющих друг друга современных физико-химических методов исследования и опубликованными в рецензируемых научных изданиях.

### **Заключение**

Диссертация представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу на актуальную тему, в которой решена научная проблема, сформулированная в цели исследования, – разработаны физико-химические и технологические основы получения крупных объемных кристаллов и наноматериалов высокой чистоты, однородных по структуре, собственному и примесному составу, а также управления свойствами кристаллов в процессе выращивания для последующего практического применения исследуемых веществ. Эта научная проблема имеет существенное значение для развития технических наук, связанных с синтезом новых материалов, материалов с новыми физическими свойствами, материалов электроники и электронной техники, особенно для тугоплавких

монокристаллов высокой чистоты с летучими компонентами, которые зачастую взаимодействуют с материалами технологической оснастки. Разработанные соискателем технологические основы получения крупных объемных кристаллов и наноматериалов высокой чистоты, однородных по структуре, бесспорно, вносят ощутимый вклад в: развитие технологий и оборудования для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Новые результаты, полученные соискателем, имеют важное значение не только для технологии изготовления полупроводниковых материалов, но и в других областях науки. Выводы диссертации достаточно обоснованы. Работа отвечает критериям, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор Н.Н. Колесников заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.27.06 «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

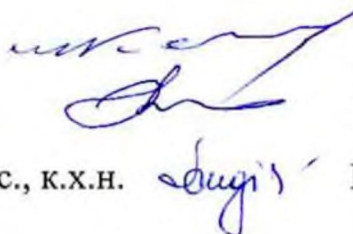
Основные результаты диссертационной работы доложены автором, обсуждены и одобрены на заседании секции № 1 НТС АО «НПП «Квант» «07» июня 2017 г., протокол № 23. Отзыв на диссертацию и автореферат составлен главным конструктором по фотоэнергетике, проф., д.т.н. Каганом М.Б. и начальником отдела к.ф.-м.н. Жалниным Б.В.

Главный конструктор

по фотоэнергетике, д.т.н., проф.

Начальник отдела, к.ф.-м.н.

Ученый секретарь секции № 1 НТС, В.н.с., к.х.н.



Каган М.Б.

Жалнин Б.В.

Вагапова Н.Т.



### Сведения о ведущей организации

Полное наименование и сокращенное наименование	Место нахождения	Почтовый адрес, телефон, адрес электронной почты, адрес официального сайта в сети «Интернет»	Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций) (о сотрудниках, которые готовят отзыв ведущей организации)
Акционерное общество «Научно-производственное предприятие «Квант», АО «НПП «Квант»	ул. 3-я Мытищинская, д. 16, Москва, Россия	ул. 3-я Мытищинская, д. 16, Москва, 129626, Россия 8-495-602-92-89 <a href="mailto:info@npp-kvant.ru">info@npp-kvant.ru</a> <a href="http://npp-kvant.ru/">http://npp-kvant.ru/</a>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Gladyshev N.F., Gladysheva T.V., Putin S.B., Dorokhov R.V., Simanenkov E.I., Plotnikov M.Yu., Rodaev V.V. Development of a nanocrystalline material for air regeneration devices, Russian Journal of General Chemistry, 2014, vol. 84, No. 11, p. 2353-2358;</li> <li>2) Kobeleva S. P., Anfimov I. M., Yurchuk S. Y., Vygovskaya E. A. Zhalnin B. V., Influence of <math>\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{P}/\text{Ge}</math> heterostructure on diffusion of phosphorous in germanium during the formation of multiple solar cells, Tech. Phys., Lett., 2013, vol. 39, No. 1, p. 27-29;</li> <li>3) Ульянова М.А., Рылов Ю.Б., Андреев В.П., Путин С.Б., Разработка синтеза ферратов (VI) калия и натрия методом самоподдерживающегося горения, Цветные металлы, 2011, No. 3. p. 77-80;</li> <li>4) Кобелева С.П., Анфимов И.М., Жалнин Б.В., Торопова О.В., Критская Т.В., Влияние условий формирования трехкаскадного солнечного элемента на распределение фосфора в германии, Известия Высших учебных заведений. Материалы электронной техники, 2012, №3(59), с. 48-50.</li> <li>5) Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Суворова Ю.А., Путин С.Б., Симаненков Э.И., Композиционный материал для сорбции <math>\text{CO}_2</math>, Перспективные Материалы, 2013, No. 10, с. 34-40;</li> <li>6) Ferapontova L.L., Gladyshev N.F., Ferapontov Y.A., Putin S.B., Rodaev V.V., Golovin Y.I., Physicochemical properties of composite sorption-active materials</li> </ol>

