

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Брежнева Николая Юрьевича

«Системы Ga-S и In-Se: кристаллическая структура промежуточных фаз и T-x-диаграммы», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

История открытия и исследования широкозонных полупроводников со стехиометрическими вакансиями насчитывает уже более 70 лет. Однако, некоторые обнаруженные уникальные физические свойства этих полупроводников (например, термоэлектрические свойства, возможность растворения примесей без возникновения примесных уровней, высокая радиационная стойкость, фотокаталитические свойства) не нашли пока своего широкого применения и требуют более детального исследования зависимостей этих свойств от химического состава фаз, кристаллической структуры, методов получения и предварительной обработки. Так как некоторые кристаллические модификации соединений типа A(III)B(VI) имеют вюрцитоподобную и сфалеритоподобную структуру, то это обстоятельство может быть благоприятным для создания структур на основе систем A(III)B(VI)- A(III)B(V) или A(III)B(VI)-A(II)B(VI). Формирование новых полупроводниковых гетероструктур и наноструктур является важным аспектом для развития современной микро- и нанoeлектроники.

Таким образом, исследование и разработка методов получения отдельных кристаллических модификаций соединений A(III)B(VI), фазовых превращений и условий стабилизации кристаллической структуры фаз являются важными и **актуальными** с научной и практической точки зрения для дальнейшего развития химии полупроводников и полупроводникового материаловедения.

В **первой главе** анализируются литературные данные о соединениях со стехиометрическими вакансиями и особенностях их физико-химических свойств, а также сведения о диаграммах состояний систем Ga – S и In – Se. На основании анализа литературных источников определены направления исследования и сформулированы основные задачи для достижения поставленной цели. Во **второй главе** обоснован выбор экспериментальных методов исследования полученных образцов: рентгеновский фазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, дифракция быстрых электронов локальной области, высокотемпературная рентгеновская дифракция синхротронного рентгеновского излучения, дифференциальный термический и хроматотермографический анализ, оптическая инфракрасная спектроскопия. **Третья глава** посвящена анализу результатов исследования системы Ga – S. **Четвертая глава** посвящена анализу результатов исследования системы In – Se. **В**

главе 5 обсуждаются и сопоставляются наиболее существенные и важные результаты работы. Сделаны выводы о соответствии полученных результатов ранее известным фактам и сформулированы некоторые задачи, требующие дальнейших исследований.

Разработанный автором комплексный подход, включающий совокупность теоретических и экспериментальных методов исследования, позволил получить оригинальные результаты в соответствии с поставленными задачами. По результатам анализа диссертационной работы, можно сделать вывод о том, что поставленная цель: идентификация и определение кристаллической структуры, соответствующих известным и новым твердым соединениям в системах Ga – S и In – Se и установление состава и температурных областей стабильности, отвечающих этим фазам на уточнённых T - x -диаграммах, была достигнута.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

Впервые вюрцитоподобная (β -Ga₂S₃) и сфалеритоподобная (γ -Ga_{2+ δ} S₃) дефектные структуры (с неупорядоченными вакансиями) получены в равновесных условиях в диапазоне температур 878 – 922°C и исследованы *in situ* при помощи синхротронного рентгеновского излучения. При температурах выше 912°C при небольшом избытке галлия (до ~1,5 мол. %) относительно стехиометрии Ga₂S₃, реализуются еще две модификации со структурой дефектного вюрцита: β -Ga₂S₃ и α -Ga₂S₃ (более низкой симметрии с возможным упорядочением вакансий). Уточнена часть фазовой диаграммы системы Ga – S, в которой определены области существования перечисленных выше всех трех высокотемпературных фаз и еще одной моноклинной модификации α' -Ga₂S₃, стабильной при комнатной температуре. Структурными рентгеновскими и электронно-микроскопическими методами установлено, что в высокотемпературная фаза сульфида галлия, устойчиво существующая в диапазоне температур 878 – 922 °C, имеет кубическую сфалеритоподобную структуру с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями. Также уточнен состав этой фазы - γ -Ga_{2+ δ} S₃ ($\delta \sim 0,06$).

Впервые вблизи состава соответствующего стехиометрии In₆Se₇ обнаружены две моноклинные модификации α -In₆Se₇ и β -In₆Se₇. В результате уточнения фазовой диаграммы в системе In - Se установлена последовательность структурно-фазовых превращений при возрастании температуры: α -3R-In₂Se₃ (до 200°C) → γ -In₂Se₃ (от 200 до ~650°C) → δ -In₂Se₃ (от 650 до 890°C). В системе In – Se методом рентгеновской дифракции показано, что вблизи температур 700 – 750°C высокотемпературная модификация δ -In₂Se₃ имеет гексагональную структуру с возможным сверхструктурным упорядочением относительно вюрцитоподобной структуры с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями.

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что определены физико-химические условия, позволяющих воспроизводимо синтезировать «дефектные» твердые сульфиды галлия и селениды индия, которые могут быть перспективными при создании новых полупроводниковых материалов и гетероструктур на их основе. Получил развитие статический способ термического анализа, как хроматотермографический способ с использованием лазерного излучения, который может быть использован при исследовании фазовых диаграмм систем других химических элементов.

Научные результаты, полученные при выполнении экспериментальной части работы согласуются с данными других исследовательских лабораторий, специализирующихся на исследовании физико-химических свойств полупроводниковых систем. Основные результаты диссертации опубликованы в 5-и статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК, том числе индексируемых в системах WoS и SCOPUS, и докладывались на международных и всероссийских научных конференциях и симпозиумах. Вышеперечисленными обстоятельствами подтверждается **достоверность** полученных результатов.

Возникшие вопросы и замечания:

1. На дифрактограмме (рис. 3.8) не указано: какие именно рефлексы обусловлены соответствующим упорядочением катионных вакансий в «сверхструктурах» α -Ga₂S₃ и α' -Ga₂S₃.

2. В работе утверждается, что представленная на рис. 3.9 дифрактограмма соответствует чистой модификации вюрцитоподобной фазы β -Ga₂S₃, которая получена закалкой после отжига в диапазоне от 922 до 950°C. Однако на дифрактограммах по-прежнему присутствуют набор характерных для сфалеритоподобной фазы γ -Ga_{2+ δ} S₃ отражений: вблизи 30°-[111], 50°-[220], 59°-[311]. Может в образцах содержаться более чем одна фаза?

3. Ввиду отсутствия в работе первичных спектров пропускания для образцов различных модификаций Ga₂S₃, неясно каким образом выделялись спектральные области для линейных участков (иногда их несколько) на зависимостях коэффициента поглощения от энергии фотона (рис.3.24-3.27).

4. Иногда затрудняет чтение текста многообразие способов написания чисел, обозначающих номера групп химических элементов или стехиометрические коэффициенты, например A₂B₆ и A₃B₅, A₂^{III} B₃^{VI} и A(III)B(VI).

5. Встречаются некоторые ошибки при оформлении списка литературы, например: отсутствует название и номер журнала, название статьи.

В заключении следует отметить, что в работе логически выстроены теоретические предпосылки и экспериментальные результаты и выводы, которые изложены с необходимой полнотой. В итоге выполнения работы была решена

важная научная задача: найдены условия воспроизводимого прямого синтеза сульфидов галлия и селенидов индия определенной структуры и физико-химических свойств. Все полученные результаты адекватно проанализированы и сопоставлены с имеющимися в научной литературе данными, а возникшие вопросы и замечания не снижают общую высокую оценку диссертационной работы Брежнева Николая Юрьевича. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. Диссертационная работа соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе критериям II раздела «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительством Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции и паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия, а соискатель, Брежнев Николай Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент,

доктор физико-математических наук (01.04.10. – Физика полупроводников),
доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Воронежский государственный
университет инженерных технологий», кафедра физики, теплотехники и
теплоэнергетики,

профессор Котов Геннадий Иванович



04 сентября 2023 г.

Адрес: 394036 Россия, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19, кафедра ФТиТ.

Телефон: +7(905)6549200, эл. почта: giktv@mail.ru.

Согласен на обработку персональных данных.

