

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Павлюк Марины Дмитриевны «Детекторные кристаллы на основе CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ для прямого счета рентгеновских и гамма-квантов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Представленная диссертация Павлюк Марины Дмитриевны посвящена актуальным задачам синтеза и определения условий получения больших монокристаллов CdTe и CdZnTe (диаметр более 100 мм) с привлечением методов математического моделирования, а также созданию на основе выращенных монокристаллов перспективных элементов для использования в детекторах. В ходе работы автором были синтезированы монокристаллы с высоким качеством микроструктуры, включая низкую плотность дислокаций и отсутствие Te-преципитатов, для этих кристаллов были проведены необходимые рентгеноструктурные исследования, а также получены такие значимые характеристики как высокое пропускание в диапазоне длин волн 2-25 мкм и высокое удельное сопротивление.

Известно, что кремниевые детекторы уже давно и успешно используются в исследованиях рентгеновскими методами. Однако детекторы на основе Si имеют ограничения в чувствительности выше энергии излучения в 30 кэВ. В то время как различные задачи материаловедения, включающие в себя анализ полезных ископаемых или анализ сплавов, в которых составными элементами могут быть металлы тяжелых групп, например, свинец, ртуть, платина или золото, требуют больших режимов чувствительности по энергии. К примеру, характеристические *L*-линии этих приведенных элементов находятся ниже 20 кэВ или близко расположены друг относительно друга, а это приводит к нежелательным интерференциям и артефактам в реальных экспериментах. Применение рентгеновских детекторов на основе CdTe, работающих в диапазонах больших энергий более оправдано и позволяет нивелировать помехи, возникающие между *L*-линиями вышеназванных элементов

друг с другом или с *K*-линиями более легких элементов. К настоящему времени CdTe детекторы прекрасно оптимизированы для энергий ниже 100 кэВ с малым шумом (около 500 эВ) для устройств с размером кристаллов 5 мм × 5 мм × 0.75 мм. Известные коммерческие CdTe-детекторы уже обеспечивают достаточное энергетическое разрешение в экспериментах, особенно для обнаружения характеристических пиков излучения более 30 кэВ. Тем не менее стоит отметить, что развитие новых подходов и методов для получения новых или улучшенных материалов для детекторов рентгеновского излучения всё же является актуальной задачей на сегодняшний момент.

Диссертантом предложен, развит и применен современный подход к исследованию, сопровождаемый разработкой методики очистки и получением чистых компонентов Cd, Zn и Te, моделированием и оптимизированием процессов выращивания кристаллов CdTe и CdZnTe со значением концентрации Zn для достижения оптимальных характеристик кристаллов, разработкой методик обработки поверхности кристаллов с параметром шероховатости не более 1 нм, а также последующим изготовлением детекторных элементов из выращенных кристаллов. Данное исследование проводилось с применением современных экспериментальных приборов. С помощью расчетов ростового эксперимента были оптимизированы процессы выращивания кристаллов CdTe и CdZnTe, что позволило увеличить выход кристаллического материала с уменьшенным количеством дефектов. Используя соответствующие экспериментальные методы было показано, что при концентрации Zn 10% в выращенных монокристаллах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ отсутствовали микродвойники, а сами кристаллы обладали низкой плотностью дислокаций не более $1.25 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$, полушириной кривых качания в пределах 21-21.5 угл. сек, высоким пропусканием в диапазоне длин волн 2-25 мкм и удельным сопротивлением $8.8 \times 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. В перспективе такие CdTe-кристаллы, а также развитая технология очистки, могут быть применены при создании и конструировании высокопроизводительных детекторных систем. Этот результат диссертационной работы важен не только в области создания импортозамещающих высокочистых материалов и прочих инновационных продуктов на

территории России, но также в области создания импортозамещающих детекторных систем, применяемых при проектировании синхротронных станций в рамках нацпроекта «Наука» на уникальных научных установках класса «mega-science»: синхротронах СКИФ и ИССИ-4. По этой причине актуальность диссертационной работы Павлюк М. Д. не вызывает сомнений.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 153 страницы, включая 52 рисунка, 23 таблицы и список литературы из 147 наименований.

Во введении диссертации содержится обоснование актуальности проводимых исследований, и излагаются цели диссертационной работы. Прекрасно отмечены новизна и практическая значимость работы, предоставлены сведения об апробации результатов и о публикациях в рецензируемых журналах.

В первой главе диссертационной работы представлен широкий обзор литературы, посвященный основным способам получения кристаллов и методам исследования их свойств. Подробно описываются известные технологии синтеза и выделяются их достоинства и недостатки, причем особое внимание уделяется описанию методик роста кристаллов большого размера. Далее этот раздел завершается постановкой целей и задач проводимого исследования. Кроме того, автор подробно излагает результаты ранее проведенных ростовых исследований CdTe-кристаллов. Указывается, что технология роста CdTe-кристаллов разрабатывается на протяжении последних десятилетий, а CdTe и твердые растворы на его основе являются на сегодняшний день лучшими среди материалов, применяемых для гамма- и рентгеновских детекторов, работающих при комнатной температуре. Отмечаются, причины по которым трудно вырастить высококачественные монокристаллы из CdTe, а именно: низкая теплопроводность, образование дислокаций и двойников.

Вторая глава посвящена рассмотрению вопросов, связанных с определением условий и степени очистки Cd, Te и Zn. Поскольку соискатель непосредственно участвовал в синтезе

образцов, то вопросы определения степени очистки и анализ методик очистки рассматривается подробно.

Третья глава содержит результаты численного моделирования процесса роста кадмий теллуридных кристаллов (диаметром более 100 мм) методом Обреимова-Шубникова. Стоит отметить, что в этой главе приводится подробная расчетная и модельная часть работы. Подробно описывается решаемая задача с использованием программного обеспечения ANSYS, основанная на использовании приближенных методов математического моделирования. Было рассчитано движение фронта кристаллизации в процессе роста CdTe-кристалла по 5 точкам кристаллизации. А для надежности полученных результатов были проведены дополнительные исследования. Например, были получены результаты, выполненные методом рентгеновской топографии с использованием синхротронного излучения. Результаты топографии полностью подтвердили адекватность численной модели.

Четвертая глава посвящена оптимизации процесса выращивания монокристаллов CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Подробно приводится информация об оборудовании, которое применялось для выращивания кристаллов. На основе анализа была разработана программа посткристаллизационного охлаждения кристаллов, учитывающая все фазовые переходы в соединении CdTe, что позволило установить оптимальное многоступенчатое термостатирование. Обнаружено отсутствие процессов распада твердых растворов. В итоге синтезированы кристаллы CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ с большим диаметром, а также проведен анализ микропримесного состава полученных кристаллов. Показано отсутствие малоугловых границ, микродвойников с приведением значений плотности дислокаций.

Пятая глава посвящена исследованию влияния качества обработки кристаллов на электрические и спектральные характеристики чувствительных элементов, на базе которых был изготовлен многоэлементный рентгеновский детектор с высоким качеством изображения. Последний результат открывает широкие возможности применений.

В заключении диссертации приводятся выводы, обобщающие результаты проведенных исследований, в полном соответствии с заявленными целью и задачами работы. На мой взгляд, среди наиболее важных результатов, представленных в диссертации, следует выделить следующие:

1. Были определены условия многостадийной вакуумной дистилляции исходных компонентов, что позволило разработать методику очистки Cd, Zn и Te с минимальными потерями исходного материала;
2. Было проведено математическое моделирование процесса выращивания кристаллов CdTe с диаметром до 120 мм с оптимизированными условиями роста. В расчёте показано то, как меняется межфазная граница от выпуклой на стадии разрастания кристалла до плоской при температуре 1090°C. Определены оптимальные условия роста с плоским фронтом кристаллизации, позволяющие уменьшить дефекты, а именно: осевой (2-3 К/см) и радиальный (0.2-0.4 К/см) градиенты температур. Также было установлено, что при уменьшении подогрева дна тигля снижение осевого градиента температуры устраняет появление пор и парофазных кристаллов на поверхности слитка;
3. Были синтезированы соединения CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$, а также проведен необходимый анализ микропримесного состава полученных кристаллов. Показано, что после синтеза и роста удалось сохранить высокую степень чистоты соединений CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$;
4. Были предложены оптимальные условия роста с четырехступенчатым охлаждением монокристаллов CdTe и $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$. Получены качественные монокристаллы диаметром до 120 мм, характеризующиеся высоким удельным электрическим сопротивлением ($8.8 \cdot 10^{10}$ Ом·см);
5. Были установлены оптимальные времена травления и концентрации травителя для механохимической полировки поверхности кристаллов CdTe и CdZnTe, что позволило получить параметр шероховатости менее 1 нм на сантиметровых размерах

обрабатываемых пластин. Как следствие, были снижены величины темновых токов и увеличено эффективное удельное электросопротивление до $10^{10} - 10^{11}$ Ом·см;

6. Было показано, что спектральные характеристики чувствительных элементов, изготовленных из кристаллов, соответствуют требованиям, предъявляемым к работающим в рентгеновской области чувствительным элементам. Впервые был сконструирован многоэлементный рентгеновский детектор из монокристаллов CdTe и $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$, с использованием которого было получено цифровое рентгеновское изображение.

Несомненным достоинством работы является применение современных методик, основанных на синхротронном излучении. Практическая же значимость работы заключается в разработке технологии производства чистых компонентов Cd, Zn и Te, оптимизации процесса выращивания кристаллов CdTe и CdZnTe с повышенным совершенством микроструктуры и химической однородностью, разработке методики обработки поверхности монокристаллов CdTe и CdZnTe на уровне 1 нм. Также впервые в России на основе выращенных монокристаллов был изготовлен многоэлементный рентгеновский детектор и получено цифровое рентгеновское изображение. В этой связи стоит упомянуть о том, что такие CdTe-детекторы уже используются в ведущих научных центрах DESY, ESRF, PSI, RAL, BNL, JINP, спин-офф компаниях (Dectris, X-Counter, ImXPad, MARS, SkyScan), а также на Большом адронном коллайдере в CERN. Например, в серии детекторов PILATUS3 X в качестве материала датчика для прямого преобразования жесткого рентгеновского излучения используются именно кристаллы теллурида кадмия, кроме того, именно серия рентгеновских детекторов PILATUS3 является признанным стандартом для гибридного счета фотонов (HPC). В настоящее время компания DECTRIS использует материал датчиков CdTe от ведущего производителя в самых больших размерах, доступных сегодня. При этом каждый модуль детектора PILATUS3 состоит из двух больших датчиков CdTe (42 мм × 34 мм, толщина 1000

мкм) с горизонтальным зазором в один пиксель между двумя кристаллами. Остается только одна проблема, связанная с тем, что CdTe – чрезвычайно капризный и дорогой материал. В рамках настоящей диссертационной работы автором были синтезированы большие кристаллы (до 120 мм), а результаты проведенных исследований весьма важны в этом направлении науки и в целях создания импортозамещающих технологий в России. На основе выращенных кристаллов были изготовлены детекторы и было достигнуто достаточно высокое качество изображения, которое превосходит качество изображения, получаемое с помощью аналогичных устройств, использующих сцинтилляторы. Это открывает широкие перспективы применения разработанного устройства в различных областях науки и техники, например: использование CdTe-детекторов будет полезно для применений с использованием методик высокопроизводительной птихографии (ptychography) и когерентной дифракционной визуализации (coherent diffraction imaging), которые активно развиваются в рамках EBS-ESRF проекта на синхротроне ESRF и/или синхротронах СКИФ и ИССИ-4.

Как и любая большая работа, рецензируемая диссертация, на мой взгляд, не лишена некоторых недостатков, а точнее пожеланий:

1. Материалы на основе CdZnTe и CdTe работают как детекторы с хорошими спектральными характеристиками до 40°C, однако их характеристики резко снижаются при температуре выше 40°C из-за их ширины запрещенной зоны в 1.5 эВ. Кроме того, эти кристаллические материалы демонстрируют необратимое повреждение и/или ухудшение свойств, если они подвергаются воздействию температуры более 100°C. Существуют ли возможные способы расширения рабочих температур и критических температур работы?
2. Хотелось бы обсудить встречаемый в диссертации вывод о роли подготовки поверхности при создании омических контактов. На омические контакты влияют электронные состояния на поверхности полупроводника, которые фиксируют уровень

Ферми на границе раздела. Изменения зависимости заселенности поверхностных состояний в приконтактной области могут образовываться за счет незначительного отклонения от стехиометрии в приповерхностном слое, оборванных связей на поверхности полупроводника, остаточных загрязнений после химико-механической обработки кристаллов, что влияет на величину темновых токов. Возможно ли расширить объяснение и как это проявляется на рабочем детекторе?

3. Может ли автор диссертации привести наиболее важные различия в использовании Si- и CdTe-детекторов в реальных экспериментах, конечно же, помимо обозначенных в данном отзыве?
4. На странице 111 указано, что вязкость разрушения является характеристикой прочности материала, определяется скоростью распространения трещин и сильно различается на различных сторонах кристаллов с ориентацией (111). При этом величина вязкости разрушения сильно различается (практически в 2 раза) на противоположных сторонах образцов с ориентацией (111). Почему?
5. В таблице 5.2 приводятся характерные значения в зависимости от напряжения, но для какого образца?
6. В таблице 5.3, 5.4 и 5.5 указана максимальная амплитуда шума в зависимости от $V_{см}$ (а что такое RC не указано). Возможно ли привести сравнение с параметрами широкоиспользуемых детекторов PILATUS CdTe?
7. На странице 127 указано, что спектральные характеристики кристаллов исследовались при охлаждении, но при какой температуре -30 К или Цельсия?
8. Чувствительность детекторов на основе $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ к рентгеновскому излучению связана с квантовой эффективностью внутреннего фотоэффекта, которая определяется числом электронно-дырочных пар, образующихся в детекторе при поглощении одного рентгеновского фотона. Число возникающих электронно-дырочных пар зависит как от энергии поглощенного фотона, так и от материала детектора. Можно оценить?

9. Как понять фразу на странице 104, что «Почти все кристаллы CdTe и CdZnTe дектекторного качества, производимые сегодня, содержат большие концентрации Te включений и преципитатов». Возможно ли прокомментировать подробнее?
10. К сожалению, текст диссертационной работы не лишен пунктуационных и грамматических ошибок и опечаток, а также ряда неточностей, которые сильно затрудняют чтение. Приведу некоторые из них: на странице 10, в пункте 4 – запись химической формулы без нижнего регистра, не понятное обозначение плотности дислокаций в кристалле в том же пункте; на страницах 20, 21, 35, 47 присутствуют опечатки, неправильные запятые; на странице 37 используется жаргонное выражение – в «Бриджмене»; на странице 49 в первом предложении приводится ссылка на рис. 2.3а, скорее всего тут ошибка и должна быть ссылка на 2.4а, то же самое ниже по тексту относительно рисунка 2.3б; на рисунке 58 во втором абзаце вместо дефиса желательно вставить слово «являются»; на рисунке 3.1 на странице 60 не указаны элементы ростовой установки; на странице 61 в таблице 3.1 написано «туллурид кадмия»; на странице 93 нет окончания в «Обреимова-Шубникова»; на странице 94 в первом предложении нет тире; на этой же странице в таблице 4.2 формула CdZnTe написана не в том месте; на странице 96 в первом предложении последнего абзаца указано $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x, y = 0.1 - 0.25$), и возникает соответствующее недопонимание о том, что такое y ; на странице 97 – достаточно большое количество опечаток, что затрудняет чтение; на странице 104 – в последнем абзаце не правильное использование окончания; на рисунке 1.1 не приводятся направления осей, их наличие помогло бы лучше понять рисунки структуры; в целом в диссертации, рисунки выполнены по разному, часто вставлены скриншоты, это затрудняет чтение; пятую главу и пункт 5.2 очень тяжело читать, в частности из-за достаточно большого количества опечаток.

Однако, все вышеперечисленные замечания носят в основном рекомендательный характер, ни в коем случае не снижают ценность выполненных диссертантом работ и не могут повлиять на общую, высокую положительную оценку рецензируемой работы.

Достоверность же представленных в работе результатов не вызывает сомнений, так как они получены с использованием современных приборов и многократно апробированных рентгеновских методик, с использованием современного программного обеспечения и алгоритмов расчета. Выводы в работе достаточно четко сформулированы и полностью отражают основные результаты. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 5 публикациях, все из которых входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России и реферируемых в базах данных Scopus и Web of Science. Также по результатам работы было получено 2 патента, одним или первым автором которых является диссертант. Материалы диссертации неоднократно обсуждались на международных и национальных конференциях и семинарах. Результаты, полученные Павлюк Мариной Дмитриевной, являются полностью оригинальными, а личный вклад диссертанта не вызывает сомнений. Автор диссертации получены все изученные в процессе работы образцы CdTe-кристаллов и автор непосредственно принимала участие в проведенных исследованиях. Автореферат диссертации адекватно (кратко и в то же время достаточно полно) отражает содержание диссертационной работы.

На основании всего вышеизложенного считаю, что диссертационная работа М. Д. Павлюк представляет собой законченную научно-квалификационную работу, соответствующую всем критериям и требованиям раздела II положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, а её автор, Павлюк Марина Дмитриевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния».

Отзыв составил 17-06-2020:

Официальный оппонент:

Платунов Михаил Сергеевич


Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории ФМЯ (физики магнитных явлений) Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ИФ СО РАН)

660036, Россия, Красноярский край, г. Красноярск,

Академгородок, д. 50, стр. 38, ИФ СО РАН

Телефон: +7 (391) 243-26-35

Электронная почта: platonov@iph.krasn.ru



Подпись официального оппонента М.С. Платунова заверяю

Зам. директора по научной работе ИФ СО РАН

доктор физико-математических наук Варнаков Сергей Николаевич

