

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ГНУ «Центр исследования
инновационных технологий» при НАНТ

доктор технических наук, доцент



Эшов Б.Б.

2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – Государственного научного учреждения Центр исследования инновационных технологий при НАН Таджикистана на диссертационную работу Шарипова Аламшо Партоевича «Синтез и свойства антимонида и арсенида галлия в твердой и жидкой фазе», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – Материаловедение (в электротехнике)

1. Актуальность темы диссертации.

Актуальность темы представленной на отзыв диссертационной работы не вызывает сомнения, т.к. развитие современной электронной техники требует постоянного целенаправленного поиска новых полупроводниковых материалов, имеющих разнообразное сочетающихся электрофизические, физико-химические, термоэлектрические, термодинамические и другие свойства в широком интервале температур, включая и жидкую фазу.

Перспективными полупроводниковыми соединениями являются двойные и тройные халькогениды галлия соединения группы $A^{III}B^V$ и в частности твердые растворы на их основе. На основе литературного обзора по соединениям $A^{III}B^V$ установлено, что полупроводники этих типов обладают эффективными сочетаниями электрофизических и термоэлектрических свойств, которые могут быть исследованы как на поликристаллических, так и на монокристаллических образцах. Выращивание монокристаллов для некоторых халькогенидов галлия, методом газотранспортной реакции, требует специальной аппаратуры и методики проведения технологических процессов. На примере халькогенидов галлия открываются возможности и перспективы получения монокристаллов полупроводниковых соединений, методом «Сдвоенных тиглей» и «Химических газотранспортных реакций».

Диссертационная работа выполнена в соответствии с Государственными программами: «Стратегия Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2007-2015гг.»; «Внедрение результатов научно-технических достижений в промышленное производство в Республике Таджикистан на 2010-2015гг.», а также и «Программа инновационного развития Республики Таджикистан на 2011-2020гг.».

Цель работы заключается в экспериментальном исследовании электрофизических и физико-химических свойств антимонида и арсенида галлия, а также легированных образцов в широком интервале температур. Усовершен-

ствование технологических процессов синтеза и получения поли- и монокристаллов этих соединений.

2. Степень новизны результатов, научных положений, которые выносятся на защиту.

Результаты, изложенные в диссертации Шарипова А.П. являются новыми и научно обоснованными. Диссертантом на основе комплексных исследований получены следующие новые научные результаты, которые составляют **научную новизну** работы:

1. Исследованы фазовые равновесия в системах Ga-As и Ga-Sb и доказано существование индивидуальность соединений типа $A^{III}B^V$. В системе Ga-As-Sb установлен непрерывный ряд твердых растворов, определены кристаллическая структура и пространственная группа этих соединений;

2. Разработана новая разновидность метода химических транспортных реакций, позволившая получить монокристаллы соединений типа $A^{III}B^V$;

3. По температурным зависимостям физико-химических, электрофизических свойств соединений $A^{III}B^V$ сделано заключение о том, что не наблюдаются радикальные изменения в характере химической связи и структуре ближнего порядка при плавлении и дальнейшем нагреве расплавов данных соединений;

4. Выявлен вклад составляющей теплопроводности (электронной, биполярной и молярной) в общей теплопроводности бинарных и сложных халькогенидов галлия в зависимости от температуры;

5. Рассчитаны температурные зависимости коэффициента термоэлектрической эффективности (добротности) данных соединений, по которым сделаны предложения об их практическом применении;

6. Показано, что при легировании изученных халькогенидов галлия можно регулировать их электрофизические свойства путем компенсации носителей заряда, а также установлены экспоненциальные законы температурной зависимости подвижности носителей заряда и механизм их рассеяния.

Практическая ценность исследования определяется следующими положениями:

1. Создана установка для выращивания монокристаллов методами двойных тиглей и газотранспортной реакции и усовершенствована аппаратура для выращивания кристаллов двойных и тройных халькогенидов галлия методом химических транспортных реакций;

2. Разработаны оригинальные конструкции ячейки для измерения электропроводности, коэффициентов термо-эдс и коэффициента Холла твердых и жидких полупроводников при высоких температурах;

3. Определены соединения $A^{III}B^V$ и твердые растворы на их основе, являющиеся перспективными полупроводниковыми материалами для использования в качестве термоэлектрогенераторов и термодатчиков;

4. Определена температурная зависимость теплоемкости, определены отдельные ее составляющие части и установлены пределы экспоненциального закона температурной зависимости теплоемкости в соединениях

$A^{III}B^V$. По данным теплоемкости рассчитана температурная зависимость термодинамических функций этих соединений;

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования термического, структурного и рентгенофазового анализа системы GaAs-GaSb.

2. Результаты исследования электрофизических свойств соединений типа $A^{III}B^V$, легированных примесью хрома.

3. Результаты исследования теплофизических и термодинамических свойств соединений типа $A^{III}B^V$ в широком интервале температур.

4. Результаты исследования электрофизических, физико-химических и теплофизических свойств твердых растворов системы GaAs-GaSb в твердой и жидкой фазе.

5. Результаты исследования зависимости магнитной восприимчивости антимонида GaSb и арсенида GaAs в твердом и жидком состояниях от температуры.

3. Обоснованность и достоверность основных результатов и рекомендаций, сформулированных в работе.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов, рекомендаций и заключений, полученных в диссертации, подтверждается корректным использованием современных методов исследования с применением системного и функционального анализа. Экспериментальные исследования выполнены с применением модернизированных приборов и методов теории планирования эксперимента.

Достоверность полученных результатов подтверждается также приведенными результатами экспериментальных исследований и сравнением некоторых полученных результатов с данными других исследователей, апробацией основных результатов, публикациями в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан.

Личный вклад соискателя заключается в разработке и реализации плана исследований, в постановке и решении задач исследования, выполненных в соавторстве, получении, обработке и анализе большинства экспериментальных данных и результатов экспериментов, а также в формулировке основных положений и выводов диссертации.

4. Публикация основных результатов работы.

По теме диссертации опубликованы 17 научных статей, из них 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан, 8 статей в других журналах и 7 статей в материалах международных и республиканских научно-практических конференций. Получено 3 малых патента Республики Таджикистан (№ TJ 623, 668, 918).

Опубликованные статьи, научно-методические пособия и рекомендации, использованные методы исследований, а также умение самостоятельно ставить и решать современные научные задачи по специальности 05.02.01 – Материаловедение (в электротехнике), свидетельствуют о достаточно высоком уровне научной квалификации Шарипова А.П., что позволяет утверждать о соответствии его ученой степени кандидата технических наук.

5. Оценка оформления диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных выводов и приложений. Общий объем диссертационной работы 159 страниц компьютерного набора, включающего 36 рисунков и 16 таблиц. Список цитируемой литературы состоит из 94 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность выполненных исследований, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимое на защиту и краткое содержание диссертации.

Первая глава - «Полупроводниковые соединения арсенида и антимонида галлия - перспективные материалы электронной техники (Обзор литературы)». В этой главе рассмотрены: место бинарных арсенидов и антимонидов галлия в системе соединения типа GaV^V ; перспективы применения; общие закономерности формирования простых антимонидов и арсенидов галлия; закономерности образования антимонида и арсенида галлия типа GaV^V и твердых растворов на их основе; современные аспекты теории электронных свойств расплавов; модели приближения (квазикристаллическое приближение; приближение модели «Почти свободных электронов»; двухзонная модель; метод сильной связи); определение основного направления исследований.

При рассмотрении **второй главы - «Методы исследования комплексных свойств металлов и полупроводников в твердом и жидком состояниях»** указывается, что экспериментальное исследование электрофизических и термоэлектрических свойств металлов и полупроводников в широком диапазоне температур, включая и жидкую фазу является актуальным, с точки зрения как теоретического, так и практического применения. В связи с этим, нами была сконструирована установка, с использованием цифровых универсальных прецизионных приборов, которая позволяет исследовать комплексных свойств металлов и полупроводников в твердом и жидком состояниях.

Методом прецизионного керамического литий изготовлены специальные измерительные ячейки, которых предложена использовать для одновременного исследования термо-эдс; эффекта Холла и электропроводности, что является существенным при изучении расплавов, содержащих легколетучий компонент.

Предложен и использован при заполнении ячеек метод вдавливания исследуемой жидкости под действием избыточного давления инертного газа, что обеспечивало качественное заполнение рабочего объема измерительных ячеек.

При рассмотрении **третьей главы - «Экспериментальные исследования свойств антимонидов и арсенидов галлия в твердой и жидкой фазе»** отмечается, что важное место в изучении полупроводниковых антимонидов и арсенидов галлия и двойных соединений типа $A^{III}B^V$ занимает исследование коэффициента термического расширения и теплоемкость, и их корреляции между электрическими и термодинамическими свойствами. Поэтому, в первую очередь, необходимо получить более полную термодинамическую

характеристику этих соединений на основании измерения теплоемкости и коэффициента линейного расширения в широком интервале температур.

Измерение производили при постоянном давлении кипения холодильного агента и при высоком вакууме ($1,3 \cdot 10^{-3} \div 1,3 \cdot 10^{-4}$ Па). Обеспечение адиабатической защиты осуществлялось при помощи полупроводникового автоматического регулятора. Точность поддержания разности температур калориметра и экрана равна $3 \cdot 10^{-4}$ °С. Температуру измеряли посредством платинового термометра сопротивления с температурным коэффициентом сопротивления $W \geq 1,3910$, стабильность показания термометра при 0°С равна $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ %. Измерение теплосодержания производили в интервале 298-760°К с шагом 45-50°С в двойном микрокалориметре Кельве. Погрешность измерений не превышала 2%.

Теплопроводность простых антимонидов и арсенидов галлия измерялась на установке, сконструированной в работе. Измерительная ячейка состоит из коаксиальных цилиндров, выполненных из спектрально чистого графита, обладающая высокой теплопроводностью. Установку при измерении теплопроводности предварительно откачивают и после прогрева заполняют спектрально чистым аргоном. Расчетная ошибка определения теплопроводности описанным методом в наших опытах составляет не более 8-10%.

Для исследования электропроводности и термо-эдс в твердой фазе полученные слитки и монокристаллы разрезались на станке при помощи алмазного круга. Образцы имели форму параллелепипеда. Измерения проводились компенсационным методом на постоянном токе с применением потенциометров, что позволило измерять напряжение до $1 \cdot 10^{-6}$ В и ток $1 \cdot 10^{-5}$ А.

Проведен детальный анализ существующих схемотехнических способов измерения эффекта Холла в полупроводниках и выбран как наиболее приемлемый с позиций минимизации возможных погрешностей измерения в расплавах двухчастотный метод переменного тока и переменного магнитного поля.

Разработана и создана экспериментальная установка для комплексного исследования физических свойств расплавов полупроводников электропроводности, термо-эдс и эффекта Холла в широком диапазоне температур до 1500К. Используемая измерительная схема (установка) позволяет проводить исследования коэффициента Холла с погрешностью до 6-7%, электропроводности до 2,5% и термо-э.д.с.- до 2,5%.

Для измерения удельной электропроводности, в качестве электродов и зондов применялись платиновые провода диаметром 0,2 мм. Измерения производились в эвакуированной ($1,3 \cdot 10^{-3}$ Па) стеклянной ампуле со шлифом в атмосфере чистого гелия.

В четвертой главе – «Синтез кристаллов и исследование физико-химических свойств чистых и легированных антимонида и арсенида галлия в твердой и жидкой фазе» показано, что:

1. Соединений GaAs (65, 34 вес.% As) и GaSb (63,58 вес.% As), изготовленные сплавлением элементов стехиометрического состава в графитизированных, вакуумированных до $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па и запаянных кварцевых ампулах,

имеют кубическую структуру типа цинковой обманки (ZnS) с постоянной кристаллической решеткой $\vec{a} = 6,105 \pm 0,006 \text{ \AA}$ и $\bar{a} = 5,946 \pm 0,007$ соответственно.

Были построены диаграммы фазовой состояния системы Ga-As и Ga-Sb посредством полученных нами результатов термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов.

2. Для синтеза и получения чистых и совершенных монокристаллов соединений GaA^{V} использован метод «химических газотранспортных реакции» в сконструированной нами «двухзонной (двухтемпературной) печи», температура печей которой стабилизировалась с высокой точностью до $\pm 2^\circ \text{C}$.

3. На основании полученных результатов установлено, что в разрезе систем GaAs и GaSb образуется непрерывный ряд твердых растворов с плавными изменениями физико-химических электрофизических, термоэлектрических и термодинамических свойств.

4. На основе измерения истинной и средней теплоемкости и коэффициента термического расширения соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ в широком интервале температур нами рассчитаны решеточный вклад и вклад термического расширения в общей теплоемкости энтропии и энтальпии, характеристическую температуру Дебая и т.д. Установлены предельные законы теплоемкости $C \sim f(T)$ и $C_V \sim f(T)$ и интервалы их применимости.

5. Электрофизические свойства непрерывных рядов твердых растворов GaAs-GaSb исследовали в разработанной нами универсальной прецизионной установке в широком интервале температур, включая и жидкую фазу. Используя данные по электропроводности и термо-эдс., с применением однозонной модели металлов и полупроводников, определяли уровень ферми, а также зависимость уровня ферми от температуры в зависимости от нижней границы зоны проводимости.

6. Исследованы микродиаграммы соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ - легирующий примесь хром (Cr) методом микротвердости. На изотермах имеются отчетливо выраженные переломы по которым определяли растворимость хрома (Cr) в $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ при соответствующей температуре результаты опытов показали, что растворимость (Cr) в $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ максимально у образца, содержащего 0,85 и 0,82 вес % Cr соответственно в GaAs и GaSb. Таким образом, максимальные значения растворимости Cr в $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ составляет 0,81 (GaSb) и 0,79 (GaAs).

7. Увеличение концентрации атомов примесей хрома (Cr) повышает поверхностное натяжение и микротвердость расплава состава определена адсорбция и поверхностная концентрация атомов хрома (Cr) в расплавах состава $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Политермы поверхностного натяжения расплава состава $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ в интервале температур $950 \div 1170^\circ \text{C}$ удовлетворительно описывается уравнениями: $\sigma = 540 \pm 0,5(T - 1196)$, эрг/см² (для GaSb) и $\sigma = 560 \pm 0,3(T - 1125)$, эрг/см² (для GaAs).

8. Исследованы электрофизические свойства как чистых так и легированных хромом (Cr) соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ в широком интервале температур, включая и жидкую фазу. В твердой фазе все образцы как чистого так и легированного хромом (Cr) сохраняют ковалентные связи и имеют полупровод-

никовые характер приводимости, а в жидкой фазе значение электропроводности для образцов $A^{III}B^V$ с содержанием Cr, ниже чем чистых $A^{III}B^V$. Все указанные образцы плавятся по типу «полупроводник металл».

9. Найдены экспоненциальные законы изменения концентрации и подвижности носителей заряда от температуры. Определены эффективные носители заряда и показано, что под влажности зарядов (μ_p) примерно на 20-25% больше, а эффективная масса дырок вдвое меньше чем у электронов, что, собственно, и обуславливает дырочный характер проводимости чистого и легированного арсенида и антимонида галлия хромом.

В выводах сформулированы основные выводы по проведенным в диссертационной работе исследованиям.

6. Соответствие автореферата основному содержанию диссертации.

Автореферат адекватно отражает основное содержание диссертации. Структура, содержание, а также оформление списка цитируемой литературы соответствуют ГОСТ Р 7.0.11-2011 «Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления. –М.: Стандартинформ, 2012».

В автореферате, согласно требованиям ВАК при Президенте РТ имеются идентичные резюме на таджикском, русском и английском языках.

7. Замечания по диссертационной работе.

1. Обзорная часть диссертационной работы, приведённой в первой главе содержит недостаточную информацию последнего десятилетия по данной тематике.

2. Указанные методы, а также приборы и средства измерений объектов исследования, приведённой во второй главе (стр. 36-64 диссертации и стр. 7-8 автореферата) требуют обновления последних достижений науки и техники.

3. Третья глава (стр. 121-129 диссертации и стр. 8-12 автореферата) посвящена в основном экспериментальным исследованиям. Однако здесь на наш взгляд излишне приводятся различные методики, которые должны быть отнесены ко второй главе.

4. В четвёртой главе диссертации (рис. 4.20 на стр. 123 диссертации рис. 12 на стр. 20 автореферата) характер и механизм изменения температурной зависимости концентрации носителей тока и подвижности зарядов чистого и легированного хромом GaSb требует дополнительного объяснения.

5. В части выводов и рекомендации, особенно пункта 4 рекомендации автор указывает на реализацию процесса синтеза и выращивания монокристаллов согласно полученным им в соавторстве Малого патента Республики Таджикистан №Тj668 на изобретение от 30.12.2013г. Однако при этом не указывается эффективность их применения.

6. Диссертационная работа не лишена недостатками технического грамматического и стилистического характера. Также следует уточнить перевод некоторых терминов с русского на таджикский язык.

Отметим, что приведённые замечания в основном имеют характер пожелания и не умаляют достоинство и положительную оценку рассматриваемой диссертационной работы.

8. Рекомендации по использованию результатов диссертационного исследования.

Результаты проведенных исследований можно рекомендовать к использованию:

- соединения типа $A^{III}B^V$ (GaAs, GaSb) и твердые растворы на их основе GaAs-GaSb в твердом и расплавленном состоянии имеют высокую термоэлектрическую эффективность, что их можно рекомендовать в качестве положительных ветвей термоэлектрических материалов. Также соединений $A^{III}B^V$ имеют высокую воспроизводимость в интервале температур 250-750°K, что рекомендуются для создания терморезисторов и различных «Датчиков температур» («термодатчики»);

- некоторые предложения и рекомендации диссертанта, а также разработанные ими «Термодатчики» («Датчики температуры») нашли широкое применение в различных областях промышленности. Эти материалы являются высокотермостойким и способными к легированию, что представляют практический интерес к созданию на их основе различных приборов;

- сочетание магнитных и полупроводниковых свойств в соединений типа $A^{III}B^V$ открывают возможности создания на их основе различных приборов: приемники кратковолнового излучения; источники некогерентного света; полупроводниковые квантовые генераторы; ганновские генераторы; различные магниторезисторы и т.д.

- разработанная ими установка «Двухзонная (двухтемпературная) печь» можно использовать для синтеза и получения монокристаллических однородных образцов простых и более сложных соединений методом «химических газотранспортных реакций».

- разработанная универсальная прецизионная установка и ячейки рекомендуются для исследования комплекса свойств металлических и простых, тройных и более сложных полупроводниковых материалов и твердых растворов, образующихся на их основе.

- основные результаты диссертационной работы в виде разработанных «Термодатчиков» нашли широкое применение в производственных кооперативах «Рахмат» и «С.А. Хамадони» Кулябского района, «Мизроб» и «Ходжамумин» Воссейского района, а также и Филиале Таджикского аграрного университета имени Ш. Шотемура в Дангаринском районе в 2012 году. Разработанные материалы являются высокотермостойким и способными к легированию и представляют практический интерес к созданию на их основе различных приборов.

9. Заключение о соответствии диссертации требованиям ВАК при Президенте РТ.

Анализ диссертации Шарипова Аламшо Партоевича на тему «Синтез и свойства антимонида и арсенида галлия в твердой и жидкой фазе» позволяет

сделать заключение о её достаточно высокой экспериментально-теоретической значимости полученных в ней результатов, представленных выводов.

Диссертационная работа соответствует требованиям «Положение о порядке присуждения учёных степеней» ВАК при Президенте Республики Таджикистан, утверждённым постановлением Правительства Республики Таджикистан от 26.11.2016г., №505, а её автор – Шарипов Аламшо Партоевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 - Материаловедение (в электротехнике).

Отзыв обсуждён и единогласно одобрен на расширенном заседании Научно-технического совета ГНУ «Центр исследования инновационных технологий» при НАН Таджикистана (Протокол № «_5_» от «03» мая 2021 года)

Председатель Научно-технического совета
ГНУ «Центр исследования инновационных
технологии» при НАН Таджикистана,
доктор технических наук, доцент

Эшов Б.Б.

Эксперт, заместитель директора по научной и учебной
работе ГНУ «Центр исследования инновационных
технологии» при НАН Таджикистана
кандидат химических наук, доцент

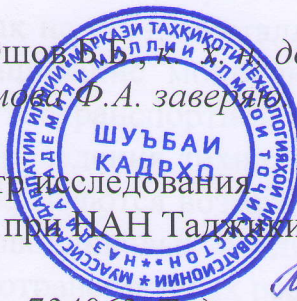
Норова М.Т.

Секретарь совета,
кандидата технических наук

Рахимов Ф.А.

Подписи д. т.н., доцента Эшов Б.Б., к. т.н., доцента
Норовой М.Т., и к. т.н. Рахимова Ф.А. заверяю

Ст. инспектор ОК ГНУ «Центр исследования
инновационных технологий» при НАН Таджикистана



Назарова М.И.

Почтовый адрес организации: 734063, Таджикистан, г. Душанбе,
ул. Айни 299/3, Тел. (+992) 372-225-80-91, E-mail: innovation.an.tj@mail.ru