

ОТЗЫВ

официального оппонента к.х.н. Асабиной Е.А. на диссертацию **Родина Сергея Александровича** «Диффузионное легирование CVD-ZnSe ионами Cr^{2+} », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Актуальность темы. Большой интерес к лазерным источникам среднего ИК-диапазона (2-3 мкм) обусловлен целым рядом научных и практических применений. Прежде всего, в этом диапазоне локализованы полосы поглощения молекул воды и некоторых газов, что позволяет использовать данные лазерные источники в экологическом мониторинге окружающей среды и медицинской практике. Кристаллы селенида цинка, легированные ионами Cr^{2+} , являются одними из перспективных материалов, используемых для создания активных сред, эффективно работающих при комнатной температуре в данном диапазоне длин волн. Наиболее высокие результаты по лазерной генерации достигнуты на поликристаллическом селениде цинка, получаемом методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-ZnSe), легированным хромом методом высокотемпературной диффузии. Такие материалы обладают высокой химической чистотой и оптической прозрачностью в видимом и ИК-диапазонах длин волн. Однако, отсутствие в литературе фундаментальных данных о процессах, протекающих при диффузионном легировании селенида цинка хромом, не позволяет изготавливать активные среды с воспроизводимыми характеристиками и разрабатывать отечественную технологию лазеров на $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$. Таким образом, диссертация Родина Сергея Александровича, посвященная исследованию физико-химических процессов, протекающих при высокотемпературном диффузионном легировании CVD-ZnSe ионами Cr^{2+} , обладает высокой актуальностью и научной новизной.

Формальные признаки диссертации. Представленная автором диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ. Структура и объем диссертации соответствуют требованиям, предъявляемым к квалификационным работам. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Рукопись изложена на 129 страницах машинного текста, содержит 70 рисунков, 13 таблиц и 146 ссылок на научную литературу.

Содержание диссертационной работы

В первой главе представлен исчерпывающий обзор о халькогенидах цинка, легированных ионами переходных металлов, и их использовании в

качестве рабочих тел лазеров для среднего ИК-диапазона длин волн. Проведен обстоятельный сравнительный анализ способов получения легированных халькогенидов цинка, на основании которого предпочтение отдается методу диффузионного легирования CVD-ZnSe как наиболее перспективному. Подробно рассмотрены способы регистрации концентрационных профилей переходных металлов в халькогенидах цинка и модели, которые можно использовать для исследования диффузии, а так же процессы твердофазной рекристаллизации, протекающие при диффузионном легировании селенида цинка.

Автор подчеркивает, что в литературе отсутствует надежная информация о механизме диффузии хрома в CVD-ZnSe и о влиянии атмосферы диффузионного отжига на скорость диффузии хрома. Кроме того не проводились исследований, связанные с влиянием хрома на процесс рекристаллизации, который протекает в поликристаллическом селениде цинка при высокотемпературном легировании. На основании литературного обзора автором сформулирована цель диссертационной работы и поставлены задачи, решение которых необходимо для достижения заявленной цели.

Вторая глава диссертации представляет собой экспериментальную часть, в которой приводятся характеристики исходных образцов CVD-ZnSe, описание методик изучения оптических свойств и микроструктуры исследуемых образцов, среди которых: оптическая спектроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, масс-спектрометрия вторичных ионов (ВИМС), оптическая микроскопия.

Детально описана методика диффузионного легирования поликристаллического селенида цинка ионами Cr^{2+} , как в инертной атмосфере аргона, так и в парах матричных компонентов. Особое внимание уделено разработанной автором экспрессной методике определения концентрационного профиля ионов Cr^{2+} .

В третьей главе диссертации представлены результаты исследования влияния температуры и атмосферы отжига на оптические свойства селенида цинка, легированного ионами Cr^{2+} в видимой и в ИК-области спектра. Определено сечение поглощения ионов хрома на длинах волн 6.5 мкм и 1.908 мкм. Полученные величины позволяют не только определять концентрацию ионов Cr^{2+} в сильно легированных кристаллах, но и регистрировать концентрационные профили ионов хрома с использованием излучения YLF:Tm³⁺-лазера.

Результаты исследования образцов методом вторично-ионной масс-спектрометрии и сопоставление концентрационных профилей, полученных по двум независимым оптическим методикам, позволили установить, что

весь хром в матрице селенида цинка находится в степени окисления 2+. В пределах погрешности определения.

Приводится детальное обсуждение результатов исследования рекристаллизации CVD-ZnSe при диффузионном легировании хромом. Весьма важным является установление степенной зависимости среднего размера зерна от времени высокотемпературного отжига. На основании выявленной закономерности изменения значений показателя степенной зависимости сделан вывод о влиянии ионов хрома на скорость рекристаллизации поликристаллического селенида цинка. Определены температурные зависимости скорости роста зерен при различных атмосферах отжига. Проведенные исследования позволили установить оптимальные условия легирования, при которых в материале не наблюдается процесс аномального роста зерен.

Одни из наиболее важных результатов были получены автором в результате исследования влияния атмосферы отжига на диффузию хрома в CVD-ZnSe в интервале температур 900–1100°C, в ходе которых были определены значения эффективного коэффициента диффузии хрома. На основании температурной зависимости коэффициента диффузии определены энергии активации, которые составили 146 кДж/моль и 59 кДж/моль, при отжиге в атмосфере аргона и парах цинка соответственно. Установленные значения позволили выявить механизм диффузии хрома в селениде цинка.

В четвертой главе приводится описание экспериментов по исследованию генерационных характеристик оптических элементов на основе CVD-ZnSe:Cr²⁺, используемых в качестве активной среды ZnSe:Cr²⁺-лазеров. Основным результатом является установление оптимальной концентрации ионов хрома 2+ в ZnSe, составившей $1.9 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, при которой наблюдается максимальная эффективность (~75% по поглощенной мощности) лазерной генерации в импульсно периодическом режиме.

Цель и задачи диссертационной работы Родина Сергея Александровича заключались в разработке физико-химических основ процессов, протекающих при высокотемпературном диффузионном легировании CVD-ZnSe ионами Cr²⁺, как способа создания лазерных элементов для генерации излучения в области 2-3 мкм.

Научная новизна работы подтверждается получением следующих принципиально новых результатов:

1. Впервые исследовано влияние ионов хрома, в степени окисления 2+, на процесс рекристаллизации CVD-ZnSe, протекающий непосредственно при высокотемпературном диффузионном легировании.

2. Определены значения энергии активации процесса собирательной рекристаллизации CVD-ZnSe при диффузионном легировании в инертной атмосфере и в парах матричных компонентов.
3. Впервые определены значения эффективного коэффициента диффузии ионов Cr^{2+} в CVD-ZnSe при легировании в парах цинка в интервале температур 900-1100°C.

Все перечисленные результаты отвечают критерию новизны.

Особо следует отметить предложенный автором механизм диффузии ионов хрома, выявленный в ходе проведенных исследований и объясняющий ускоренную диффузию хрома при отжиге в парах цинка.

Достоверность результатов и выводов сомнений не вызывает. Сформулированные в работе положения, выносимые на защиту, и выводы логически следуют из экспериментальных и расчетных данных. Родин Сергей Александрович показал высокий уровень владения современными методами исследования микроструктуры и оптических свойств материалов. Достоверность результатов также подтверждается большим количеством объектов для исследований и высокой эффективностью генерации лазерного излучения полученной на легированных образцах.

Практическая значимость результатов состоит в том, что:

– в результате проведенных исследований разработана методика диффузионного легирования CVD-ZnSe ионами хрома $2+$, позволяющая получать оптические элементы на основе $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ с требуемым профилем концентрации хрома;

– разработана экспрессная методика регистрации концентрационных профилей ионов Cr^{2+} в селениде цинка, основанная на обработке данных по оптическому поглощению $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ на длине волны YLF: Tm^{3+} -лазера;

– определена оптимальная концентрация ионов хрома в селениде цинка, которая составила $1.9 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, при которой наблюдается высокая эффективность генерации $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ -лазеров в импульсно периодическом режиме с максимальным значением $\sim 75\%$ по поглощенной мощности.

Замечания, которые можно сделать по данной работе.

1. Недостаточно внимание уделено описанию получения исходного селенида цинка, взятого для работы. Где были получены образцы? Исследование методом МС-ИСП проведено автором работы или это паспортные данные материала?
2. На рис. 25 (стр. 57) приведены 4 кривые, причем верхняя из них относится к нелегированному CVD-ZnSe. Складывается впечатление, что у нелегированного селенида цинка оптическое

пропускание в видимом диапазоне длин волн выше, чем у всех легированных образцов, приведенных на рисунках 25-27. Однако из текста не следует насколько это важно для практического применения материалов на основе селенида цинка в средней ИК-области спектра.

3. В работе обсуждается влияние дефектной структуры легированного селенида цинка на механизм диффузии ионов хрома и на оптические характеристики материала. Являются ли эти дефекты типичными для выбранных условий образования аналогичных халькогенидных материалов? Есть ли в литературе аналогичные исследования, подтверждающие сделанные предположения о механизмах диффузии хрома?
4. В экспериментальной части работы подробно описаны условия нагрева и изотермической выдержки ампул с образцами при проведении диффузионного легирования, но не достаточно детально описаны условия охлаждения образцов. Какие скорости подразумеваются под «быстрым» и «медленным» охлаждением, от которого в значительной мере зависит оптическое пропускание образцов?

Из других недочетов хотелось бы отметить наличие в заголовках точек, которые обычно ставить не принято, и некоторые неудачные формулировки в тексте (например, на стр. 61 «при отжигах менее 24 часов» вместо «при времени отжига менее 24 часов»).

Все высказанные замечания не носят принципиального характера и не портят общего, благоприятного впечатления от работы.

Публикации и представление полученных результатов на научных конференциях в полном объеме раскрывают и передают содержание диссертационной работы. В работе четко показана научная новизна, обоснованность и значимость полученных результатов, которые прошли всю необходимую апробацию – неоднократно докладывались на Всероссийских и международных научных конференциях, опубликованы в рецензируемых журналах.

Материалы диссертации изложены в 16 публикациях, в том числе в 9 статьях, индексируемых в Scopus/WoS, 1 патенте, тезисах 6 докладов на конференциях.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа оставляет хорошее впечатление. Проведен большой по объему эксперимент, особенно в части исследования кинетических закономерностей твердофазной рекристаллизации

поликристаллического селенида цинка в условиях высокотемпературного диффузионного легирования. Работа тщательно продумана, строго подчинена единой мысли, выраженной в заглавии, свидетельствует о высокой исследовательской квалификации автора, как сложившегося ученого.

Заключение

Диссертационная работа Родина С.А. по уровню поставленных задач, актуальности, научной новизне, практической значимости и достоверности результатов соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. в редакции Постановления Правительства РФ № 355 от 21.04.2016 г.), а ее автор, Родин Сергей Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент

К.х.н., доцент ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ).

Химический факультет,
кафедра химии твердого тела.

e-mail: elena.asabina@inbox.ru

603950 г. Нижний Новгород,
пр. Гагарина, 23, корп. 2, лаб. 152.
15 мая 2018 г.

Асабина Елена Анатольевна

Подпись Асабиной Е.А. удостоверяю
Ученый секретарь ННГУ



Черноморская Л.Ю.