

«УТВЕРЖДАЮ»
Вр.и.о. директора ИМЕТ РАН,
чл.-корр. РАН

Комлев В.С.

« 12 »

2018 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
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 избранной темы. Целью диссертационной работы С.А. Родина явилась разработка физико-химических основ процессов, протекающих при высокотемпературном диффузионном легировании CVD-ZnSe ионами Cr^{2+} . Материалы на основе $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ используются в качестве активных лазерных сред для генерации излучения в области 2-3 мкм, в которой локализованы полосы селективного поглощения в спектрах биологических тканей, водяного пара, окиси углерода, углекислого газа, закиси азота, метана, аммиака, фтористого водорода и др. В связи с этим, такие лазерные устройства начинают использоваться в лазерной спектроскопии и фотохимии, в системах оптической связи и дистанционном обнаружении веществ для экологической диагностики и мониторинга атмосферы (LIDAR). Возможность широкой перестройки частоты безопасного для глаз излучения таких лазеров находит применение в лазерной фотобиологии и медицине, а также, для генерации фемтосекундных импульсов. Достаточно простым и эффективным методом изготовления $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ является диффузионное легирование селенида цинка, полученного химическим осаждением из газовой фазы (CVD-ZnSe), обладающего необходимой чистотой при высоких оптических свойствах. Отметим, что некоторыми зарубежными («IPG Photonics» (США) и отечественными исследователями показано, что материалы на основе $(\text{CVD-ZnSe}):\text{Cr}^{2+}$ демонстрируют наиболее высокие генерационные характеристики. Вместе с тем, сведения о физико-химических основах технологии диффузионного легирования в литературе не представлены, и с учетом вы-

сокой прикладной значимости спектрального диапазона излучения, генерируемого материалами CVD-ZnSe:Cr²⁺, исследования, направленные на получение новых знаний, необходимых для разработки отечественного производства материалов на основе ZnSe:Cr²⁺, несомненно, являются актуальными.

Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Автором выполнены систематические исследования процессов, происходящих при высокотемпературном диффузионном легировании поликристаллического селенида цинка, полученного химическим осаждением из газовой фазы CVD-ZnSe. Такой материал характеризуется однородной структурой со средним размером зерна около 40 мкм и высокой степенью чистоты не хуже 5N (99.9999 масс. %), что весьма важно для получения надежных и воспроизводимых результатов исследования процессов рекристаллизации и диффузии допанта. С целью определения концентрационного профиля ионов Cr²⁺ в объеме матрицы была разработана оригинальная экспрессная методика, основанная на получении и обработке данных по оптическому поглощению материала на длине волны 1.908 мкм, с использованием YLF:Tm³⁺-лазера в качестве источника излучения. Экспериментально определено значение сечения поглощения ионов Cr²⁺ в CVD-ZnSe на длине волны 1.908 мкм $\sigma_\lambda = (3.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$, необходимое для построения концентрационных профилей ионов хрома. С целью повышения точности определения профилей сканирование образцов осуществлялось на образцах клиновидной формы. На основании распределения ионов Cr²⁺ в образцах получены концентрационные профили для CVD-ZnSe, легированного в атмосфере аргона и парах цинка и рассчитаны значения эффективных коэффициентов диффузии хрома в CVD-ZnSe в интервале температур 900–1100°C. Впервые показано, что отжиг в парах цинка увеличивает глубину диффузии хрома в 3 – 4 раза по сравнению с отжигом в аргоне. На основании температурных зависимостей значений эффективного коэффициента диффузии определены значения энергии активации процесса диффузии хрома и предложен механизм с участием межузельных

атомов цинка, объясняющий ускоренную диффузию хрома при отжиге в парах цинка.

Оригинальными представляются исследования кинетики процессов твердофазной рекристаллизации CVD-ZnSe при диффузионном легировании ионами Cr^{2+} , в результате которых установлено уменьшение показателя m в степенной зависимости среднего размера зерна от времени отжига для легированного селенида цинка, по сравнению с нелегированным. Автор полагает, что влияние хрома на процесс собирательной рекристаллизации связано с формированием скоплений легирующего компонента на границах кристаллитов, затрудняющих массоперенос и уменьшающих подвижность границ, что наиболее сильно проявляется на начальных этапах диффузионного отжига.

Затрагивая научную новизну работы, отметим впервые выполненные автором исследования зависимости среднего размера зерен $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{+2}$ от температуры диффузионного отжига. Сравнивая рассчитанные значения энергии активации процесса собирательной рекристаллизации при различных условиях легирования с ранее полученными для нелегированного селенида цинка, автор делает важный вывод о том, что увеличение энергии активации процесса рекристаллизации в легированных хромом кристаллах связано с влиянием ионов Cr^{+2} на подвижность межзеренных границ, при этом лимитирующей стадией рекристаллизации является диффузия катионов Zn^{+2} .

Значимым научным результатом является установленный автором факт, что во всем интервале исследуемых температур отжига, хром в селениде цинка находится в степени окисления $2+$, т.е. в оптически активном состоянии. Этот, несомненно, важный вывод сделан по результатам исследования концентрационных профилей распределения хрома, полученных методами лазерного сканирования и ВИМС, и которые в пределах ошибки методов хорошо согласуются между собой. Резюмируя вышесказанное, следует отметить, что все полученные автором научные результаты четко сформулированы в выводах и рекомендациях диссертационной работы, подтверждающих научную новизну исследований.

Значимость для науки и практики полученных автором диссертации результатов.

Перечисленные в предыдущем разделе, полученные автором новые научные результаты, несомненно, вносят значимый вклад в понимание процессов, протекающих при высокотемпературном легировании оптических полупроводниковых материалов ионами переходных металлов, и могут быть полезны исследователям, работающим в данной области. Необходимо отметить, что автором впервые представлены результаты исследований влияния условий диффузионного отжига на оптические и структурные свойства образцов. Несомненную практическую значимость имеют результаты по определению условий отжига (температура, атмосфера и длительность) на протекания процессов вторичной рекристаллизации. Известно, что в результате таких процессов, в материала образуются аномально большие зерна, приводящие к неоднородному распределения допанта в объеме. Кроме того, формирующаяся структура приводит к снижению механических свойств оптического элемента, и в конечном итоге - к ухудшению лучевой прочности. Результаты, полученные автором, позволяют сформулировать конкретные условия легирования, при которых вторичная кристаллизация не проявляется. Не менее важными, являются результаты, полученные автором при исследовании влияния режимов легирования на оптические свойства элементов. Так, было установлено, что быстрое охлаждение ампул с образцами после отжига с закалкой на воздухе приводит к ухудшению оптических свойств ZnSe:Cr^{2+} в видимой области спектра, вызванном высокой концентрацией дефектов, замороженных в структуре. Увеличение времени отжига также приводит к ухудшению оптических свойств в видимой области спектра, как для образцов, легированных в атмосфере аргона, так и образцов, легированных в парах цинка или селена. В результате выполненных исследований разработаны рекомендации, изготовлена опытная партия образцов и исследованы генерационные характеристики ZnSe:Cr^{2+} -лазеров в импульсно-периодическом режиме генерации. Была достигнута высокая эффективность генерации, которая составила $\sim 75\%$ по поглощенной мощности.

Таким образом, основным результатом работы соискателя являются новые научные знания, рекомендации, разработанные методики процессов получения и исследования легированных хромом материалов на основе селенида цинка с экстремально высокими оптическими и механическими свойствами, что подтверждено результатами генерационных исследований. Несомненно, что все эти результаты имеют высокую научную и практическую значимость и будут востребованы при разработке отечественной технологии активных сред для лазеров среднего ИК-диапазона.

Рекомендации по внедрению результатов и выводов диссертации. Установленные особенности формирования микроструктуры и оптических свойств материалов на основе селенида цинка, легированного ионами хрома являются необходимым условием создания технологии активных элементов лазеров среднего ИК - диапазона для современной техники, в том числе имеющих двойное применение.

Обоснованность и достоверность результатов диссертационной работы, а также основных научных положений, выводов и рекомендаций работы обусловлена применением современных методов исследования химического состава диффузионных профилей и микроструктуры, таких как ИК-Фурье спектроскопия, вторично-ионная масс-спектрометрия и оптическая микроскопия, с исследованием более 100 образцов CVD-ZnSe:Cr^{2+} , легированных при различных условиях, а также статистическим подходом к обработке массивов экспериментальных данных. Очевидным подтверждением достоверности проведенных физико-химических исследований является использование легированных по разработанной методике образцов CVD-ZnSe:Cr^{2+} в качестве рабочих тел лазеров, на которых были достигнуты высокие генерационные характеристики.

Оценка содержания и оформления диссертационной работы.

Диссертационная работа изложена на 129 страницах печатного текста и состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа содержит 70 рисунков и 13 таблиц. Список цитируемой литературы включает 146 наименований. Содержание автореферата достаточно полно и точно отражает

содержание и результаты диссертации. Основные положения диссертации отражены в 16 статьях, в том числе в 9 работах в ведущих рецензируемых международных журналах, рекомендованных ВАК, 1 патенте и 6 тезисах докладов на российских и международных конференциях. Диссертация и автореферат аккуратно оформлены, результаты разработанных методик и исследований свойств материалов качественно проиллюстрированы.

Замечания по работе.

На основании рассмотрения диссертационной работы можно сделать следующие замечания:

1. Автор не указывает в работе, как учитывалась вторичная рекристаллизация при расчете энергии активации процесса собирательной рекристаллизации.

2. В описании методики лазерного сканирования сказано, что исследование образцов в форме клина позволяет повысить точность проводимых измерений концентрационных профилей, однако не указано, за счет чего это происходит и насколько повышается точность.

3. Из текста диссертации не ясно, влияет ли концентрационная неоднородность распределения ионов хрома на оптические и лазерные характеристики. Если влияет, то каким образом?

Отмеченные недостатки не снижают научную ценность диссертационной работы, так как не затрагивают выносимые на защиту основные положения и не влияют на общую положительную оценку работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа Родина С.А. является законченной научно-квалификационной работой, в которой разработаны физико-химические основы и способ высокотемпературного твердофазного диффузионного легирования поликристаллического CVD селенида цинка ионами Cr^{2+} с заданным концентрационным профилем легирующего компонента, с практической реализацией проведенного комплекса исследований при создании лазеров среднего ИК - диапазона, что представляет заметный вклад в получение новых знаний в области физической химии халькогенидов цинка.

По актуальности, научной новизне работы, практической значимости полученных результатов и качеству оформления данная работа удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, изложенным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, а автор диссертации Родин Сергей Александрович заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв обсужден на заседании секции Ученого совета ИМЕТ РАН «Неорганическая химия и керамические материалы» 17 мая 2018 г., протокол № 3.

Зав. лабораторией
физикохимии баротермических процессов
доктор хим. наук


А.Г.Падалко

Подпись руки А.Г.Падалко заверяю:

Ученый секретарь ИМЕТ РАН, канд. техн. наук


О.Н.Фомина
М.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

119334 Москва, Ленинский пр., 49 тел. (499)135-2060 e-mail imet@imet.ac.ru

17 мая 2018 г.