

В диссертационный совет Д 212.166.08
при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Тимофеевой Натальи Александровны
«Диффузионное легирование поликристаллического CVD-ZnSe ионами
 Fe^{2+} », представленную на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Тимофеевой Н.А. посвящена исследованию процесса диффузии ионов Fe^{2+} в поликристаллической матрице ZnSe, синтезированной методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), и разработке методики получения оптических сред $Fe^{2+}:ZnSe$ с контролируемыми характеристиками, которые могут быть использованы в качестве рабочих элементов ИК-лазеров (3.7–5 мкм), работающих при комнатных температурах.

Актуальность исследования, выполненного в диссертационной работе Тимофеевой Н.А., определяется развитием технологии создания материалов $Fe^{2+}:ZnSe$ с улучшенными лазерными характеристиками. Востребованность $Fe^{2+}:ZnSe$ лазеров, функционирующих в среднем ИК диапазоне оптического спектра и работающих при комнатных температурах, позволяет использовать их в экологическом мониторинге окружающей среды, методах высокочувствительного спектрального анализа, медицинской практике, системах локации и дальнометрии.

Введение примеси Fe^{2+} в кристаллы селенида цинка CVD-ZnSe в процессе диффузионного легирования из тонкой пленки железа при температурах 900–1300°C, широко распространено. Этот подход изначально позволяет использовать материал основы (ZnSe) высокого оптического

качества и варьировать режимы проведения диффузионных отжигов с получением заданного распределения концентрации ионов Fe^{2+} по толщине оптической среды. Однако информация о кинетике диффузии ионов железа в ZnSe , представленная в публикациях, не всегда однозначна, данные для поликристаллической матрицы ZnSe имеются лишь для узкого температурного интервала, закономерности процесса высокотемпературного диффузионного легирования $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$, протекающего в условиях интенсивной рекристаллизации не изучены. Эти обстоятельства делают актуальным дальнейшее развитие и совершенствование режимов диффузионного отжига при создании высокоэффективных активных сред $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ и развитие технологии создания материалов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$.

Цель работы заключалась в исследовании особенностей и выявлении физико-химических закономерностей высокотемпературного ($900\text{--}1150^\circ\text{C}$) диффузионного легирования CVD- ZnSe ионами Fe^{2+} , разработке на их основе методики создания активных сред для лазеров среднего ИК-диапазона.

В связи с этим диссертационная работа Тимофеевой Натальи Александровны является актуальной, имеет фундаментальное и практическое значение.

Для достижения цели работы автором были поставлены и решены следующие задачи:

- установить влияние температуры и атмосферы (Ar , Zn , Se) диффузионного отжига на профиль распределения концентрации ионов Fe^{2+} в CVD- ZnSe , определить основные параметры диффузии;
- изучить влияние легирующей примеси железа на рекристаллизацию CVD- ZnSe в процессе высокотемпературной обработки;
- установить закономерности распределения оптически активных центров в объеме и по границам зерен $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ вдоль направления диффузионного потока. Использовать полученные данные для выявления механизмов диффузии ионов Fe^{2+} и рекристаллизации CVD- ZnSe ;

– разработать методику изготовления лазерных элементов на основе легированного ионами железа селенида цинка и исследовать генерационные характеристики $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ лазеров.

В ходе выполнения диссертационной работы все поставленные задачи были выполнены.

Рассматриваемые автором вопросы диффузии Fe^{2+} в CVD-ZnSe, а также одновременно протекающих с ней процессов, изложены в диссертации в соответствии с логически выбранной схемой и представляют собой завершённое научное исследование.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 148 источников, изложена на 125 страницах печатного текста, содержит 48 рисунков и 11 таблиц.

Во введении обоснованы актуальность, основные цель и задачи работы, охарактеризованы научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены сведения о достоверности результатов, их апробации и публикациях, обозначены соответствие диссертации паспорту специальности и личный вклад автора.

В первой главе проанализированы литературные источники, посвященные способам получения легированного переходными металлами селенида цинка и их технологическим возможностям, механизмам твердотельной диффузии Fe^{2+} в ZnSe и рекристаллизации CVD-ZnSe, характеристикам оптических свойств кристаллов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ и особенностям их использования в качестве активных сред ИК-лазеров. Выяснено, что максимальные характеристики $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ лазера достигнуты на поликристаллических материалах, легированных ионами Fe^{2+} в процессе высокотемпературной твердофазной диффузии. Основной сложностью при создании образцов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ (рабочих тел лазера) является низкий коэффициент диффузии Fe^{2+} . На основании проведенного литературного

обзора сформулирована цель диссертационной работы и задачи, решаемые в рамках поставленной цели.

Вторая глава посвящена описанию методики легирования образцов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ и методов изучения свойств полученных материалов. В ней приведены экспериментальные данные по диффузии Fe^{2+} и рекристаллизации $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ при отжигах в атмосферах Ar, Zn и Se; результаты исследования характера распределения центров дефектно-примесной фотолюминесценции вдоль направления диффузионного потока железа.

Третья глава посвящена обсуждению результатов исследований диффузии железа в CVD-ZnSe во время отжигов, проводимых в разных атмосферах (Ar, Zn, Se) в широком интервале температур 900–1100°C; рекристаллизации поликристаллической матрицы CVD-ZnSe в процессе диффузионного отжига; закономерностей формирования центров фотолюминесценции в образцах $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$; взаимного влияния диффузии и рекристаллизации. Рассмотрение совокупности полученных данных позволило понять природу и механизмы одновременно протекающих процессов, их взаимное влияние друг на друга.

Четвертая глава посвящена реализации методики получения оптических элементов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$, их испытанию в качестве рабочих тел ИК-лазеров. Генерационные параметры лазера на образцах $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ диаметром 63 мм, работающего при комнатной температуре, демонстрируют максимальные характеристики, достигнутые в настоящее время: энергия в импульсе 1,43 Дж при дифференциальном КПД $\eta_{\text{slope}} = 52\%$ и полном КПД по поглощенной энергии $\eta_{\text{abs}} = 48\%$.

Облегчают и усиливают восприятие представленного материала краткие заключения, завершающие главы и некоторые разделы обсуждения результатов. Общие выводы диссертации достаточно полно отражают результаты выполненного автором экспериментального и теоретического исследования. Но в тоже время, общие выводы могут показаться

недостаточно четкими (например, выводы 2 и 4 связаны с решением задачи 2, а выводы 3 и 5 – с решением задачи 3) и излишне детализированными.

Научная новизна диссертационной работы Тимофеевой Н.А. определяется тем, что впервые получены следующие важные результаты:

1. В широком интервале температур экспериментально определены основные параметры твердофазной диффузии железа в поликристаллическом CVD-ZnSe. Выявлены особенности легирования при отжиге в инертной атмосфере Ar и в парах Zn, Se. Установлено, что отжиг в парах Zn способствует ускорению диффузии Fe^{2+} в CVD-ZnSe.
2. Определены кинетические характеристики рекристаллизации CVD-ZnSe при диффузионном легировании железом.
3. С использованием метода двухфотонной конфокальной микроскопии определено влияние атмосферы легирования на закономерности распределения дефектно-примесных центров фотолюминесценции в микроструктуре и направлении диффузионного потока в образцах Fe^{2+} :ZnSe.
4. На основании данных о распределении фотолюминесценции предложены механизмы влияния избыточного Zn на скорость диффузии атомов Fe, а также установлено взаимное влияние диффузии и рекристаллизации.

Практическая значимость работы состоит в предложенной автором методике создания активных сред на основе Fe^{2+} :ZnSe с контролируемым диффузионным профилем Fe^{2+} , использование которой позволяет получать оптические элементы с увеличенными поперечными размерами, что в настоящий момент времени является необходимым для масштабирования параметров работы ИК-лазера.

Результаты диссертационной работы и сделанные выводы представляются достоверными. Достоверность полученных результатов обеспечивается системной научной проработкой исследований, выполненных с применением различных общепризнанных методов

(оптической микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, двухфотонной конфокальной микроскопии).

По тексту диссертации можно сделать следующие **замечания**:

1. Не ясно, проводился ли контроль образцов на присутствие других форм железа, его общее содержание в легированных образцах и долю Fe^{2+} в них? Почему результаты прямого метода определения железа и примесей атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) не сопоставлены с результатами спектроскопических измерений? На странице 12 диссертации несколько опечаток (например, в случае Fe^{3+} пишется F^{3+}).
2. Насколько оправдано одномерное приближение для математической обработки концентрационного профиля легирующего элемента ($c = c(x)$) с помощью 2-го закона Фика в случае трехмерной диффузии?
3. С точки зрения кристаллохимии, полученные образцы – это твердый раствор FeSe в ZnSe или соединение внедрения? В диссертации не указано, возможно ли присутствие железа в межузельном пространстве и в катионной подрешетке ZnSe одновременно и раздельное определение содержания железа в этих позициях? Каково координационное число ионов Fe^{2+} ?
4. Предложение “Вторичная рекристаллизация в микроструктуре легированного материала, кроме этого, связана с низкой подвижностью границ большинства зерен из-за скоплений в них растворенного допанта” на стр. 88 требует обоснования. Торможение собирательной и вторичной рекристаллизации возможно при образовании новой дисперсной фазы на межзеренных границах. Если новой дисперсной фазы нет, растворенный допант обычно способствует вторичной кристаллизации за счет большей концентрации на границах мелких зерен и большей дефектности кристаллической структуры. Возможно ли образование новых фаз на границах зерен, обогащенных допантом?
5. На стр. 55 диссертации написано, что моноселенид железа FeSe обладает значительным давлением насыщенного пара, и легирование

поверхностей пластины селенида цинка железом происходит через газовую фазу. Верно ли это утверждение? Каковы числовые значения давления насыщенного пара при температурах экспериментов? Из литературных источников известно, что температура плавления селенида железа 965°C , т.е. в условиях большинства экспериментов он может находиться в расплавленном состоянии и способен растекаться по поверхности образцов за счет смачивания.

б. В чем принципиальная новизна методики легирования образцов по сравнению с известной в литературе?

Сделанные замечания носят уточняющий либо рекомендательный характер и ни в коей мере не влияют на общую высокую положительную оценку диссертационной работы, выполненной Н.А. Тимофеевой.

Заключение

Характеризуя работу в целом, можно заключить, работа Тимофеевой Н.А. представляет научное фундаментальное законченное исследование, актуальна, имеет практическое значение. Результаты изложены в девяти статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и апробированы на международных и национальных конференциях. Автореферат и опубликованные работы полностью соответствуют содержанию диссертации.

Выполненная научно-квалификационная работа является вкладом в современное материаловедение и технологию оптических материалов, в которой разработаны теоретические положения по диффузии железа в CVD-ZnSe, осуществляемой в инертной атмосфере и в парах матричных компонентов, объяснен механизм диффузии, выявлены закономерности формирования центров фотолюминесценции в образцах $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$. Выполненная работа соответствует требованиям пп. 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции от 21 апреля 2016 г., соответствует паспорту специальности 02.00.04 (п. 5. Изучение физико-

химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений и п. 11 Физико-химические основы процессов химической технологии). Считаю, что автор диссертации Тимофеева Наталья Александровна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности Физическая химия.

Официальный оппонент

К.х.н., доцент кафедры химии твердого тела
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского



Петьков Владимир Ильич

29 апреля 2020 года

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация 02.00.04 – физическая химия

Контактные данные:

e-mail: petkov@inbox.ru, тел. +7(831)462-32-34
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Подпись Петькова В.И.
Проректор по учебной



О.В.Петрова