

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию А. А. Гладилина

«Структурные и оптические свойства кристаллов селенида и сульфида цинка, легированных железом и хромом», представленную на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук по специальности

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертационная работа А.А. Гладилина посвящена исследованию структурных и оптических свойств кристалл сульфидов и селенитов цинка, легированных железом и хромом методом термодиффузии. Халькогениды цинка, легированные переходными металлами, являются перспективным материалам в качестве активной среды лазеров среднего ИК диапазона и вновь активно изучаются на протяжении последних двадцати лет.

Диссертация состоит из Введения, пяти глав и Заключения. Список цитированной литературы содержит 92 ссылок. Материал изложен на 118ти страницах.

Во Введении дана общая характеристика работы, обоснован выбор темы Диссертации и указаны причины интереса к изучению структурных и оптический свойств селенита и сульфида цинка, легированных железом и хромом. Кроме того, во Введении сформулирована актуальность работы, её научная новизна и практическая значимость, приведён перечень положений, выносимых на защиту, с указанием личного вклада автора Диссертации. Даны сведения об апробации работы на ведущих всероссийских и международных конференциях, а также в виде публикаций в журналах, входящих в международную базу Web of Science (например, Journal of Applied Physics, Acta Physica Polonica, etc.).

**Глава I** содержит обзор литературы по теме диссертации. В начале обзора рассматривается история исследований лазерной генерации на кристаллах селенида и сульфидах цинка, легированных железом. Во второй части первой главы дается информация точечных дефектах в кристаллической решетке. Приводится анализ и сравнение спектральных характеристик люминесценции в видимом диапазоне кристаллов селенида цинка, легированных различными элементами. Обзор написан логично и структурированно, содержит всю информацию, важную для понимания дальнейшего текста Диссертации, и показывает глубокое знание А. А. Гладилиным областей исследования по теме Диссертации. Также в Главе I приведены выводы, сделанных

автором на основе анализа литературы, а также определены направления исследований в рамках диссертационной работы.

**Глава II** посвящена описанию исследуемых образцов, которые разделены на 3 класса: монокристаллы, выращенные методом свободного роста, поликристаллы, выращенные методом осаждения из паровой фазы монокристаллы, выращенные методом Бриджмана. Описаны процедуры синтеза и технологические пути легирования кристаллов. Все образцы сильнолегированы методом термодиффузии после роста. В диссертационной работе в качестве основных матриц использовались селенид и сульфид цинка. Проводилось одностороннее легирование, двухстороннее и «из центра» При этом варьировалось время отжига, температура, давление, атмосфера.

**Глава III** посвящена описанию используемых методик. В качестве основного метода исследования применялась двухфотонная конфокальная микроскопия (ДФКМ). Излучение возбуждающего лазера с длиной волны 800 нм проникало в объем кристалла, фокусировалось и поглощалось за счет двухфотонного процесса. Затем производилось сканирование фокусом в плоскости и перестройка по глубине до 2 мм. Люминесценция регистрировалась в диапазоне 425-725 нм. Данный метод был реализован на коммерчески доступном конфокальном микроскопе Carl Zeiss 710 NLO.

Во второй части **Глава III** описывает метод низкотемпературной фотолюминесценции. В качестве источника используется лазер с квантом излучения больше запрещенной зоны. Регистрируется люминесценция на отражение в диапазоне 400-1100 нм при гелиевой температуре.

В третья часть **Главы III** посвящена содержит информацию созданной установке, позволяющей изучать катодолуминесценцию в инфракрасном диапазоне (ИККЛ). Установка позволяла фокусировать пучок электронов с энергией 36 кэВ на образец, помещенный в криостате. ИККЛ регистрировалась под углами 45 и 90 градусов в диапазоне от 3 до 5 мкм с помощью фотодетектора. Установка позволяет проводить 2 типа эксперимента: регистрация кинетики и спектра ИККЛ. Для регистрации спектров использовался монохроматор СолИнструментс MS2004. Эксперименты проводились при комнатной и азотной температурах.

В четверной части **Главы III** описана методика определения концентрации железа 2+ и профиля распределения по поглощению линии 2,8 мкм. Для этого использовалась квадратная диафрагма размером 50 мкм, которая перемещались с шагом 50 мкм.

В **Главе IV** обсуждаются спектральные и пространственные характеристики люминесценции, полученные с помощью ДФКМ. Подробно описываются результаты исследований монокристаллов, выращенным методом свободного роста. Показано, что спектр имеет сложную структуру и содержит несколько полос. В частности, (1) узкую полосу в диапазоне 460-480 нм, ассоциированную в литературе со связанным на дефектах экситоном, и (2) широкую полосу в диапазоне 500-725 нм, ассоциированную со примесно-дефектными центрами. В нелегированном кристалле ZnSe интенсивность линии связанного экситона превосходит широкую полосу. Было показано, что распределение интенсивности люминесценции объеме нелегированных образцов в макроскопическом масштабе однородно, за исключением областей, примыкающих к полированным торцам. При этом легирование железом и хромом приводит к росту широкой полосы. Регистрация распределения интенсивности люминесценции с поперечного сечения позволило разрешить несколько полос в примерно дефектном диапазоне. В частности, было обнаружено, что в легированных кристаллах образуются 3 зоны: (1) с высокой концентрацией железа, (2) прилегающая к зоне 1, (3) область низкой концентрации. С помощью ДФКМ было показано, что в области (3) доминирует эксинонная люминесценция, в области (1) интенсивность люминесценции во всем диапазоне подавлена. Область (2) характеризуется повышенной интенсивностью люминесценции (ОПИЛ) полос 540 и 715 нм. Разрешить широкую полосу удалось за счет того, что ОПИЛ для разных длин волн находятся в разных пространственных областях. Данный результат наблюдался на всех образцах ZnSe и ZnS, легированных железом и хромом, всеми типами легирования. Автор Диссертации предполагает, что формирование ОПИЛ является следствием образования нескольких типов примесно-дефектных центров, которые имеют разные коэффициенты диффузии, и не ассоциированы с основной примесью. Данное предположение было подтверждено синтезированной изотермической серией, которая подтвердила диффузионный характер ОПИЛ. Была разработана математическая модель, демонстрирующая принципиальное согласие расчетных и экспериментальных данных. Модель учитывает коэффициенты диффузии 3 примесно-дефектных центров и их концентрации и определяет положение ОПИЛ.

В конце **Четвертой главы** описывается влияние отжига в цинке кристаллов ZnSe:Fe. С помощью методов ДФКМ и сканирующей электронной микроскопии было показано, что отжиг в цинке приводит к восстановлению экситонной люминесценции в областях с повышенной концентрацией железа, при этом дефектная структура кристаллов не изменилась.

В

обсуждаются результаты исследования катодолюминесценции в инфракрасной области кристаллов ZnSe:Fe. Впервые был получен спектр излучения железа  $2+$  в инфракрасной области при облучении потоком электронов с высокой энергией. Также была изучена кинетика люминесценции при комнатной и азотной температурах. Результаты имеют качественное согласие с данными, полученными при оптическом возбуждении, описанном в литературе. Кроме того, было показано, что отжиг в цинке приводит к усилению ИККЛ образцов легированы больше предела растворимости.

По диссертационной работе имеются следующие замечания.

1. На мой взгляд, во вступительной части работы можно бы было использовать более систематический подход к описанию фотолюминесценции в видимом диапазоне кристаллов ZnSe, легированных различными элементами.
2. Неясно, что диссертант имеет ввиду, говоря о связи тушения краевой люминесценции и «загрязнением кристалла в процессе легирования». Загрязнение «примесно-дефектными центрами» - нужно пояснить их состав.
3. Говоря о концентрационном тушении (сокращении) времени жизни электрона необходимо привести значения предельных концентрация Fe в кристаллах ZnSe:Fe
4. Вряд ли уместно использование аббревиатуры «ОПИЛ». Рецензент впервые сталкивается с таким сокращением.
5. В автореферате и Диссертации допущена нестыковка в нумерации глав, однако последовательность не нарушена

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы А.А. Гладилина. Научные результаты и выводы диссертации детально обоснованы. Достоверность и новизна научных положений не вызывает сомнения. В тексте диссертации автор явно выделяет его личный вклад в получении научных результатов. Основные результаты диссертации опубликованы в ведущих зарубежных журналах и неоднократно докладывались на международных конференциях. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

На основании вышесказанного считаю, что диссертация А.А. Гладилина является оригинальным научным трудом, результаты которого имеют как научное, так и практическое значение. Диссертация удовлетворяет всем требованиям ВАК России для

диссертаций, представляемых на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07– физика конденсированного состояния, а ее автор, Андрей Александрович Гладилин, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

Главный научный сотрудник ФИАНа, и.о. заведующего Отделом люминесценции им. С.И. Вавилова ФИАНа, доктор физико-математических наук, профессор  
Алексей Григорьевич Витухновский

Москва, 119991 Ленинский пр-т, 53, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им.П.Н.Лебедева Российской академии наук (ФИАН)  
Тел. +7(916)494-6001  
e-mail: vitukhnovsky@mail.ru

**ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ**

Ученый секретарь **Колотов А.В.**



20\_\_ г.