

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 актуальному направлению, находящемуся на стыке полупроводников и лазерной физики – исследованию перспективных материалов для создания активной среды лазеров среднего ИК диапазона. В работе изучаются кристаллы селенида и сульфида цинка, легированные железом и хромом, методом высокотемпературной термодиффузии. Особое внимание уделено исследованию пространственного распределения фотолюминесценции в видимом диапазоне в объеме образцов, а также изучению возможности создания альтернативных методов возбуждения ионов активатора.

Диссертация изложена на 130 страницах, состоит из Введения, обзора литературы, четырех оригинальных глав, Заключения и списка литературы. Материал изложен на страницах 1 – 118, а список литературы содержит 92 ссылки.

Во Введении описана актуальность работы и сформулированы причины выбора темы исследования. Приводится общая характеристика, информация о научной новизне и практической значимости результатов, полученных в ходе выполнения работы. В конце Введения приведён список положений, выносимых на защиту с указанием авторского вклада, а также информация об апробации работы.

В первой главе приведён обзор литературы по теме диссертации. Обзор содержит две части, в которых описаны генерационные и люминесцентные характеристики. Значительная часть Главы I посвящена обзору истории развитая лазеров на кристаллах ZnSe:Fe. Во второй части подробно описываются спектральные характеристики фотолюминесценции кристаллов ZnS, легированных различными элементами.

Глава II содержит описание методик синтеза и легирования кристаллов ZnSe и ZnS, легированных Fe и Cr. Исследовались монокристаллы, выращенные методами свободного роста на ориентированной подложке и методом Бриджмана. Поликристаллы изготавливались методом химического осаждения из газовой фазы. Все кристаллы легировались после роста методом термодиффузии до высоких концентраций. Исследовались кристаллы с односторонним и двусторонним легированием, а также

легированные из цента. При этом варьировались параметры отжига, такие как температура, давление, состав атмосферы.

Глава III описывает применяемые методики. Одним из основных методов исследования является двухфотонная конфокальная микроскопия (ДФКМ). Преимуществом данного метода является возможность изучения внутренней структуры кристалла без его разрушения и без учета влияния поверхности. Метод реализован на коммерчески доступном конфокальном микроскопе, который позволяет строить пространственные карты распределения двухфотонно возбужденной люминесценции и производить перестройку по глубине до 2 мм. Также применялась низкотемпературная фотолюминесценция, позволяющая получать карты и спектральные характеристики поверхностной люминесценции при температуре жидкого гелия.

Для изучения возможности реализации альтернативного метода возбуждения ионов активатора была создана установка на базе электронной пушки с энергией 36 кэВ, позволяющая исследовать катодолюминесценцию в инфракрасном диапазоне (КЛИК) 3-5 мкм. Эксперименты проводились в разных геометриях бомбардировки электронами и регистрации излучения при комнатной и температуре жидкого азота. Регистрировало кинетика и спектр КЛИК.

В конце главы III описан метод определения концентрации и профиля распределения оптически активных ионов железа и хрома. Излучение, соответствующее полосе поглощению активатора, проходило через маску размером 50 x 50 мкм, которая перемещалась с шагом 50 мкм. Концентрации определялись по поглощению.

Глава IV содержит оригинальные результаты по исследованию кристаллов селенида и сульфида цинка, нелегированных и легированных железом и хромом, методом ДФКМ. Были получены спектральные данные и карты пространственного распределения двухфотонно возбужденной люминесценции. Показано, что спектр имеет сложную структуру и зависит от области регистрации в кристалле. Наблюдаются две основные полосы: «синяя» в диапазоне от 460 до 480 нм, ассоциированная со связанным на дефектах экситоном, и широкая полоса в диапазоне от 500 до 725 нм (предел регистрации), ассоциированная с примесно-дефектными центрами. В нелегированных и отожженных без легирования кристаллах широкая полоса практически отсутствует,. Однако после легирования становится сопоставима по интенсивности с синей полосой. Измерения низкотемпературной фотолюминесценции показали, что примесно-дефектная полоса не сужается при понижении температуры.

При исследовании распределения интенсивности люминесценции вдоль вектора диффузии примеси можно выделить три области: (1) область высокой концентрации железа, в которой подавлена люминесценция в исследуемом диапазоне; (3) область, в которой концентрация железа меньше порога регистрации; (2) область между зонами 1 и 3. Было обнаружено, что линии 540 и 715 нм, составляющие широкую полосу, формируют области с повышенной интенсивностью люминесценции (ОПИЛ), максимумы которых не совпадают. Автор диссертации предположил, что наблюдаемое поведение связано с диффузионной природой центров, ответственных за излучение указанных выше линий. Данное предположение было подтверждено изотермической серией образцов, показавшей, что максимумы ОПИЛ сдвигаются вглубь кристалла от поверхности легирования. Автором предложена теоретическая модель, которая рассматривает совместную диффузию трех типов примесно-дефектных центров с учетом их начальных концентраций и коэффициентов диффузий. Модель демонстрирует качественное совпадение теоретических и экспериментальных данных положений максимумов ОПИЛ.

В последней части главы IV показано, что отжиг в цинке приводит к восстановлению синей полосы в области высокой концентрации железа. При этом структура до и после отжига не изменилась, что подтверждается данными полученными на сканирующем электронном микроскопе.

В главе V представлены результаты исследования КЛИК монокристаллов кристаллов ZnSe:Fe. Впервые получен спектр излучения железа 2+ в диапазоне 3-5 мкм при возбуждении потоком электронов с энергией в десятки кэВ. Показано, что кинетика ИК излучения хорошо совпадает с кинетикой фотовозбуждения при комнатной температуре и имеет принципиальное согласие с таковой при азотной температуре.

Во второй части главы V исследовалась концентрационная серия монокристаллов ZnSe:Fe. Автором диссертации высказано предположение, что с увеличением концентрации примеси изменяется механизм возбуждения. Было показано, что увеличение концентрации железа приводит к тушению КЛИК. При этом отжиг в цинке приводит к очистке объема образца и, как следствие, увеличивает вероятность рассеяния электронов на ионах железа, что приводит к восстановлению интенсивности люминесценции в сильнолегированных образцах (более 3 масс.%).

Достоверность результатов работы подтверждается использованием современного точного оборудования, использованием схем по уменьшению влияния внешнего воздействия, таких как синхронное детектирование, а также автоматизацией экспериментальных установок. Кроме того, совпадение результатов численных расчётов и

экспериментальных данных подтверждает правильность интерпретации наблюдаемых эффектов.

Актуальность работы не вызывает сомнения. Изучение структурных и оптических свойств полупроводниковых кристаллов важно в контексте создания малогабаритных высокоеффективных лазеры среднего ИК диапазоне. Новые методы исследования внутренней структуры позволяют глубже понимать природу явлений протекающих в объеме исследуемых полупроводниковых объектов.

Характеризуя работу в целом, следует отметить её высокий научный и методический уровень выполнения, большой объем исследований, большое число новых экспериментальных результатов и выводов. Оформление диссертации в целом не вызывает претензий, содержание изложено в четком и ясном стиле. Научные положения и результаты хорошо аргументированы и обоснованы. Научная новизна и достоверность результатов не вызывают сомнений. Вклад автора является определяющим на всех этапах проведенных исследований.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Используемая в диссертации теоретическая модель является достаточно грубой и не учитывает ряд факторов, таких как, к примеру, диффузия большего числа примесно-дефектных центров. Также не учитывается ширина зоны образования дефектов в приповерхностной области, в которой концентрация дефектов остается постоянной. Рассмотрение этих и других параметров позволило бы увеличить точность и предсказательную силу модели.
2. При исследовании спектральных характеристик в диапазоне 500-725 нм автор предполагает, что полосы люминесценции могут быть ассоциированы с дефектно-приметными центрами. При этом отмечается, что данные центры являются сложными комплексами, содержащими вакансии цинка. Однако точный состав комплекса не приводится.

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 свой 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.

К.х.н., в.н.с. Фрязинского филиала Института радиотехники

и электроники им. В.А. Котельникова РАН

141190, Московская область, г. Фрязино, пл. Введенского, 1 Тел. +7(496)5652

08.09.2020

Петр Иванович Кузнецов

Подпись заверяю:

Ученый секретарь

ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

д.ф.-м.н.

