

Отзыв официального оппонента на диссертацию Комаровских Андрея Юрьевича «Исследование структуры и электронного состояния парамагнитных центров в алмазе, связанных с вхождением фосфора, кислорода, водорода, кремния и германия», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – "физическая химия".

Синтетические алмазы, легированные различными примесными атомами представляют значительный интерес с точки зрения их возможного применения в качестве материалов для создания полупроводниковых элементов, работающих при высоких температурах и достаточно высоком уровне радиационного фона. Варьируя тип вводимой примеси оказывается возможным целенаправленно изменять характер проводимости синтезируемых материалов и ее величину. В ряде случаев в структуре алмаза оказывается возможным формировать оптически активные центры, детектируемые люминесцентными методами. Формирование примесных центров в структуре синтетических алмазов и их строение зависит не только от типа легирующей добавки, но и от метода ее введения. В настоящей работе проведено исследование серий синтетических алмазов, полученных так называемым методом НРНТ (High Pressure High Temperature). В то же время достаточно очевидно, что надежная идентификация конкретных типов структурных дефектов в таких образцах позволяет диагностировать подобные центры и в материалах, легирование которых проводилось по другой технологии, а также природные алмазы.

Выбор для исследования алмазов, легированных фосфором, кислородом, кремнием и германием логично связан с целенаправленным синтезом полупроводниковых материалов для микроэлектроники, проводимых в Институте геологии и минералогии СО РАН.

Использование метода ЭПР для исследования синтезированных образцов является естественным и обоснованным так как они не только обладают очень высокой чувствительностью, но и позволяют во многих случаях получать структурную информацию об исследуемых дефектах в кристаллах.

Диссертационная работа Комаровских А.Ю. является естественным развитием работ по спектроскопическому исследованию дефектов в алмазах, проводимых в ИНХ СО РАН.

ИНХ СО РАН
ВХ. № 15325-388
ОТ
06.12.16.

Диссертация состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов, заключения и списка литературы, содержащего 233 ссылки. Основные результаты диссертационной работы изложены в 7 статьях в рецензируемых научных изданиях и 16 тезисах докладов всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Работа изложена на 135 страницах и содержит 73 рисунка.

Во введении очерчен круг проблем, решаемых в диссертационной работе и обоснован выбор основных решаемых в ней задач. В первую очередь, это исследование методом ЭПР алмазов, синтезированных в различных ростовых средах, обеспечивающих вхождение в структуру алмаза примесей фосфора, кислорода кремния и германия.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, в котором приведена физическая классификация алмазов, приведены данные об основных типах азотсодержащих дефектах в них и дана их классификация. В этой же главе достаточно подробно изложены данные о спектроскопических проявлениях центров, связанных с наличием в алмазах примесей бора, водорода, примесей никеля, кобальта, титана и кремния, естественным образом входящих в состав технологической цепочки синтеза алмазов, примесей, позволяющих получить алмаз с n- типом проводимости (сера, фосфор), а также собственных дефектов в алмазе, в том числе возникающих при облучении кристаллов высокоэнергетическими частицами.

Из приведенных литературных данных достаточно логично вытекает постановка основных задач диссертационной работы: во первых - это систематическое исследование дефектов, возникающих при легировании кристаллов синтетических алмазов фосфором, целесообразность изучения примесных центров, связанных с наличием кислорода и водорода (возникающих при синтезе алмазов в карбонатной среде), а также разработка способов диагностики примесных центров, связанных с введением кремния и германия.

Вторая глава (экспериментальная часть) представляет собой краткое описание методологии ЭПР, достаточно подробное изложение экспериментальных методик и описание способов обработки получаемых результатов. В этой же главе подробно описаны методики синтезов исследованных образцов, проведенных в Институте геологии и минералогии СО РАН.

В третьей главе диссертации приведены полученные автором экспериментальные

результаты и представлено их обсуждение.

Эта глава фактически включает в себя 3 независимых части, посвященных исследованию центров, возникающих при введении различных типов примесей в кристалл.

Раздел 3.1 посвящен исследованию парамагнитных центров, связанных с введением фосфора в образцы с различным содержанием собственных примесных центров азота. К новым и наиболее важным результатам, полученным в этом разделе, можно отнести обнаружение в спектрах ЭПР безазотных образцов линии Дайсона при высокой концентрации примесного фосфора, указывающей на наличие электронов проводимости. Показано, что наличие примесного азота подавляет этот эффект и препятствует формированию *n*- типа проводимости при легировании фосфором. Предложена и обоснована причина этого явления, связанная с комплексобразованием примесных азотных дефектов с фосфором.

Раздел 3.2. посвящен исследованию алмазов, синтезированных в карбонатной среде, в том числе с добавлением обычной воды и воды обогащенной по изотопу ^{17}O . Появление в такой системе парамагнитных центров, обусловленных наличием примесей кислорода и водорода, достаточно естественно. Однако, по причине отсутствия магнитного момента у ядер ^{16}O в обычной воде однозначное отнесение наблюдаемых дефектов к кислородсодержащим затруднительно. Тем не менее, на основе анализа анизотропии *g*-факторов обнаруженных им парамагнитных центров типа OX1, OX2, OX3 в синтетических алмазах, выращенных в карбонатной среде, автор достаточно убедительно обосновал их отнесение к кислородсодержащим примесям. Доказательством такого отнесения для центров OX1 является наблюдаемое уширение их спектров при введении в ростовую систему воды, обогащенной изотопом ^{17}O .

Раздел 3.3. посвящен исследованию дефектов в алмазах, синтезированных в системах Mg-C, Mg-Si-C и Mg-Ge-C. Использование алмазов в системе Mg-Si-C с дополнительным введением в ростовую среду бора позволило достаточно надежно соотнести обнаруженный низкосимметричный парамагнитный центр SiB к оптически активному центру, проявляющемуся в спектрах люминесценции.

Для системы Mg-Ge-C впервые наблюдался парамагнитный центр GeV со спином $S=1$. Использование при синтезе в ростовой среде германия, обогащенного изотопом ^{73}Ge и

анализ магниторезонансных параметров центра GeV позволило идентифицировать его структуру и отнести наблюдаемый спектр к нейтральному дефекту GeV⁰.

В целом диссертация представляет собой цельное законченное исследование, выполненное на современном уровне. Она написана ясным и четким научным языком, хорошо иллюстрирована. Удачно и наглядно выполнены рисунки, изображающие структуру различных типов дефектов в кристаллах алмаза. Полученные в работе результаты являются хорошей основой для идентификации парамагнитных дефектов, возникающих в алмазах при различных методах их синтеза и связанных с вхождением исследованных в работе примесей.

К работе имеются замечания и вопросы, которые приведены ниже. Они обусловлены как большим разнообразием исследованных объектов так и значительным (около 100 образцов) их количеством.

1. В качестве замечания к работе можно отметить некоторую перегруженность литературного обзора данными о номенклатуре алмазов и разнообразных типах дефектов в них, не имеющих прямого отношения к целям диссертационной работы.

2. К сожалению, в работе практически не приведены данные о концентрации регистрируемых парамагнитных центров в исследованных образцах, что делает невозможным оценку доли введенных примесей, проявляющихся в виде парамагнитных дефектов.

3. Вопрос вызывают выводы, которые предлагается сделать читателю из приведенных на рис.26 спектров. Визуально спектры воспринимаются как идентичные. Если из анализа этих спектров автор видит различия в концентрациях каких-то дефектов, эти данные следовало бы представить в каком-то другом формате.

4. Не очень понятно, на основе чего автор делает вывод о том, что причиной исчезновения спектров ЭПР центров NP3, NP8, NP9 при понижении температуры до 40 К является насыщение (стр.78). Это гипотеза, либо следствие каких-то дополнительных измерений, не вошедших в диссертацию?

Сформулированные замечания никак не снижают общую высокую оценку представленной автором работы.

Статьи автора по теме диссертации опубликованы в ведущих научных журналах и известны среди специалистов. Актуальность, научная новизна и практическая значимость работы А.Ю.Комаровских не вызывают сомнений. Полученные автором результаты достоверны, выводы обоснованы.

Диссертационная работа Комаровских Андрея Юрьевича «Исследование структуры и электронного состояния парамагнитных центров в алмазе, связанных с вхождением фосфора, кислорода, водорода, кремния и германия», полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Автореферат правильно и полно отражает содержание диссертации. А сам диссертант, А.Ю.Комаровских, несомненно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – "физическая химия".

Ведущий научный сотрудник

Института катализа СО РАН,

д.х.н.

630090, Новосибирск, проспект Лаврентьева, 5

e-mail: volodin@catalysis.ru

т. 8(383)32-69-321

Володин А.М.

Подпись А.М.Володина заверяю:

Ученый секретарь Института катализа СО РАН,

д.х.н.

Д.В.Козлов