

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А. В. Ежанова Сибирского отделения Российской академии наук, академик РАН

А.В. Латышев

“ 10 ” ноября 2016 г

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Комаровских Андрея Юрьевича «Исследование структуры и электронного состояния парамагнитных центров в алмазе, связанных с вхождением фосфора, кислорода, водорода, кремния и германия», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа посвящена актуальному направлению современной физической химии, а именно исследованию структурных и электронных состояний парамагнитных центров в алмазе, легированном примесями в процессе роста и подвергнутом радиационным и термическим обработкам. **Актуальность** работ в данном направлении определяется широким кругом проводимых в мире исследований, в которых анализируются как полупроводниковые, так и квантовомеханические свойства примесных центров в алмазе для их возможного применения в различных областях от силовых полупроводниковых приборов до устройств квантовой информатики и сенсорики. Среди важных приложений следует упомянуть также источники одиночных фотонов, сенсоры электрических, магнитных и температурных полей с рекордными чувствительностью, нанометровым разрешением, а также томографию отдельных ядерных и электронных спинов в макромолекулах. Однако на пути использования алмаза в микроэлектронике и квантовых вычислениях имеются нерешенные фундаментальные проблемы от создания в алмазе слоёв с электронным типом проводимости до определения положения в запрещенной зоне алмаза уровней различных оптически и электрически активных центров и их заполнения в условиях внешнего возбуждения. Решение

ИНХ СО РАН
ВХ. № 15325-260
ОТ 14.11.2016

этих проблем зависит от результатов фундаментальных исследований механизмов встраивания примесных атомов и их агрегации с собственными дефектами и различными фоновыми примесями в решетке алмаза. Дело в том, что алмаз обладает максимальной плотностью атомов из всех известных на земле веществ $1.76 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$, что приводит к большим барьерам для миграции, отжига и структурной перестройки дефектов даже для водорода с наименьшим атомным размером. Поэтому многие теоретические модели оптически и электрически активных центров, предложенных для формирования в алмазе мелких донорных центров, не находят экспериментальных подтверждений.

Экспериментальное исследование парамагнитных центров в алмазе методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) является непростой задачей, поскольку обычно в алмазе наблюдается множество собственных и примесных ЭПР активных центров, а различными методами (элементный анализ, оптическое поглощение, фото- и катодоллюминесценция, электрофизические методы) определяются свойства, слабо коррелирующие друг с другом и данными ЭПР.

Рецензируемая диссертация состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 233 источника. Работа изложена на 135 страницах и содержит 73 рисунка.

Первая глава посвящена литературному обзору по результатам исследования примесных и собственных парамагнитных центров в алмазе.

Во второй главе охарактеризованы условия синтеза, облучения и отжига исследуемых кристаллов алмаза. В этой главе кратко излагается теория магнитного резонанса в рамках формализма спинового гамильтониана, а также описываются оборудование и методы, используемые автором для исследования примесных центров в алмазе, выращенных в разных средах.

Третья глава, в которой приводятся основные результаты диссертационной работы, подразделяется на три раздела. В каждом из разделов исходя из анализа литературных данных формулируется задача. Причем, разделы посвящены актуальным проблемам: раздел 3.1 - выяснению влияния примесного азота на n- тип проводимости при легировании кристаллов алмаза примесью фосфора; раздел 3.2- образованию кислородсодержащих парамагнитных центров при росте кристаллов в карбонатной системе с обогащением изотопом кислорода ^{17}O ; раздел 3.3 - исследованию оптически активных кремниевых и германиевых центров.

Диссертация А.Ю.Комаровских посвящена детальному изучению природы, структуры и электронного состояния оптически и электрически

активных центров в алмазе, связанных с присутствием в структуре дефекта атомов фосфора, кислорода, водорода, кремния и германия. Новые данные о свойствах парамагнитных центров удалось получить в диссертационной работе, используя широкий набор синтетических алмазов, выращенных в условиях высоких температур и давлений (НРНТ) из расплавов с контролируемым составом в виде монокристаллов, микрокристаллов и порошков в Институте геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева. Немаловажным обстоятельством являлся также опыт по исследованию алмазов с помощью ЭПР, накопленный в лаборатории д.ф.м.-н. В.А. Надолинного в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Дополнительные результаты получены из анализа перестроек этих центров в условиях электронного облучения и последующих термообработок для активации взаимодействия примесных атомов с вакансиями и перезарядок анализируемых центров при внешнем возбуждении ультрафиолетовым и рентгеновским излучениями.

Актуальность данной работы заключается в необходимости формирования единого подхода к легированию алмаза, позволяющего получать требуемые оптические и электрические свойства центров, содержащих атомы примесей.

Наиболее **значимыми научными результатами** диссертационной работы А.Ю.Комаровских являются следующие:

1. Для кристаллов алмаза с высоким содержанием примеси азота, легированных фосфором, установлено, что в результате отжига при температуре 2300°C происходит трансформация азотно-фосфорных парамагнитных центров NP1, NP2, NP3 в соответствующие центры NP4, NP5, NP6 со структурой атом фосфора в двойной полувакансии.
2. Фосфорсодержащие центры NP4, NP5 и NP6 являются эффективными центрами захвата вакансий: облучение с последующим отжигом алмазов, содержащих центры NP4, NP5 и NP6, приводит к образованию нового парамагнитного центра NP7 со структурой многовакансионной цепочки, в центре которой расположен атом фосфора.
3. В НРНТ алмазах с низким содержанием азота, появляются два новых фосфорных парамагнитных центра NP8 и NP9, увеличение концентрации которых коррелирует с проявлением в спектрах ЭПР электронов проводимости.
4. В синтезированных в карбонатной системе НРНТ алмазах кислород входит в алмазную кристаллическую решётку с образованием парамагнитных центров OX1, OX2, OX3, а в карбонатной системе с добавлением воды образуется новый парамагнитный дефект VОН, для

которого предложена модель в виде вакансии, в составе которой находятся атом кислорода и водорода.

5. Впервые показано, что система 720 нм в спектрах фотолюминесценции алмаза является проявлением нового парамагнитного центра SiB со структурой атом кремния и атом бора в соседних узлах кристаллической решётки.
6. Впервые показано, что в результате синтеза алмаза при НРНТ условиях в системе Mg-C с добавлением Ge образуется парамагнитный дефект GeV со структурой двойной полувакансии, в центре которой находится атом германия. Наличие этого центра соответствует интенсивной фотолюминесценции в узкой бесфононной линии 602 нм.

Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов работы достигаются тем, что предложенные в диссертации структурные и электронные модели, а также методы расчета опираются на известные теоретически рассчитанные g-фактора и константы сверхтонкого расщепления изотопов примесей. Достоверность результатов основана на правильном выборе современных методов исследования – ЭПР спектроскопии, люминесценции и ИК спектроскопии, данные которых взаимосогласованно подтверждают и дополняют друг друга, а также на качественном, а в ряде случаев количественном согласии полученных данных и предложенных моделей с результатами других авторов. Материалы диссертации прошли апробацию на 16 международных конференциях и опубликованы в 7 научных статьях, цитируемых в базе данных “Web of Science”.

Научная ценность работы состоит в однозначности интерпретаций полученных данных по структуре и электронным состояниям парамагнитных центров в алмазе с различным примесным составом, в том числе с использованием изотопов примесных атомов, что позволяет проводить направленные поиски вариантов комплексного легирования для достижения требуемых параметров электрически и оптически активных центров в алмазе.

Практическая ценность работы заключается в установлении структуры и спинового состояния примесных дефектов в алмазе при легировании фосфором, что позволяет предсказать возможность получения слоёв с электронной проводимостью, а также разработать технологию по созданию биполярных полупроводниковых приборов. Полученные данные по исследованию структуры и электронного состояния новых оптически активных кремний и германий содержащих центров в алмазе исключительно важны в связи с возможностью их применения в приборах квантовой оптики, в

частности, в качестве источников одиночных фотонов, квантовых оптических транзисторов и сетей на их основе.

Результаты диссертационной работы можно рекомендовать для анализа результатов экспериментов по легированию алмаза различными примесями для получения требуемых оптических и электронных свойств в алмазных микро и наноструктурах. Они представляют интерес для таких организаций, как Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН (г. Новосибирск), Институт лазерной физики СО РАН (г. Новосибирск), Институт автоматики и электрометрии СО РАН (г. Новосибирск), Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (г. Москва), Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН (г. Москва), Институт физики высоких давлений РАН (г. Троицк), а также других организаций, специализирующихся на изучении свойств легированного алмаза и разработке устройств алмазной электроники и квантовой информатики.

По диссертации имеются следующие замечания:

1. В первой главе излишне подробно рассмотрены свойства дефектов в решетке алмаза, в состав которых входят атомы металлов и серы, которые в оригинальной части диссертации практически не обсуждаются и должны лишь убедить читателя в единственно возможном варианте размещения атомов примеси с большим атомным размером в центре модельной двойной полувакансии.
2. В диссертации на некоторых рисунках отсутствует прямое сравнение модельных ЭПР спектров от отдельных центров с какими-либо приведенными экспериментальными спектрами.
3. В диссертации недостаточно отражен вопрос о степени достоверности выводов об изменении зарядовых состояний центров в условиях их внешнего возбуждения ультрафиолетовым или рентгеновским излучениями, поскольку отсутствуют данные о положениях энергетических уровней основных и возбужденных состояний рассматриваемых центров в запрещенной зоне алмаза, что не позволяет оценить возможности их перезарядки при межзонном или внутризонном возбуждении.

Указанные замечания не снижают научной значимости и общей положительной оценки диссертационной работы, выполненной на высоком экспериментальном уровне.

В целом диссертационная работа А.Ю. Комаровских является законченным научным исследованием, содержит новые результаты, имеющие большую научную значимость и практическую ценность. Основные результаты

ИНХ СО РАН

ВХ. №

от

работы опубликованы в 7 статьях в научных изданиях, входящих в перечень ВАК. Автореферат полно и правильно отражает содержание диссертации.

Доклад по материалам диссертации был заслушан и обсужден на институтском семинаре ИФП СО РАН на базе лабораторий «Физических основ материаловедения кремния», «Неравновесных полупроводниковых систем» и «Нелинейных резонансных процессов и лазерной диагностики» 19 октября 2016 года протокол №9.

Работа А.Ю.Комаровских на тему «Исследование структуры и электронного состояния парамагнитных центров в алмазе, связанных с вхождением фосфора, кислорода, водорода, кремния и германия» является логически завершенным исследованием и удовлетворяет требованиям пункта №9 Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней, утвержденных постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., №842, а ее автор Комаровских Андрей Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Отзыв на диссертационную работу А.Ю.Комаровских одобрен Ученым советом ФГУН ИФП СО РАН протокол № 7 от «31» октября 2016 г.

Отзыв составили:

Заведующий лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, доктор физико-математических наук

Попов Владимир Павлович

Заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор

Двуреченский Анатолий Васильевич

ФГБУН ИФП СО РАН, Россия, 630090 г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 13.

<http://www.isp.nsc.ru/>; IFP@isp.nsc.ru