

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор – проректор по научной
деятельности ФГАОУ ВО «Казанский
(Приволжский) федеральный университет»,
профессор

Иль Альбертович

«

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Бабунца Романа Андреевича

«Резонансная микроволново-оптическая спектроскопия широкозонных материалов и

наноструктур и развитие приборной базы для этих исследований»

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

В диссертации Бабунца Р.А. представлено описание оригинального аппаратно-программного комплекса, разработанного и созданного для исследования парамагнитных центров в твердых телах, и приведены результаты исследования материалов, перспективных для применения в устройствах на основе квантовых технологий, полученные с использованием этого комплекса.

Актуальность темы диссертационной работы не вызывает сомнений, поскольку дефекты и примесные парамагнитные ионы в кристаллических матрицах существенно влияют на электрические, магнитные и оптические характеристики материалов и определяют возможность их использования для решения современных технических и технологических задач. Использование высокочастотного электронного парамагнитного резонанса и оптических методов регистрации резонансного поглощения позволяют значительно увеличить чувствительность и обеспечить пространственное разрешение метода, вплоть до исследования единичных парамагнитных центров. Электронный парамагнитный резонанс является одним из самых мощных аналитических методов, доступных сегодня для физиков, химиков, биологов. Однако многие системы не могут

исследоваться на «традиционных» низкочастотных ЭПР спектрометрах, например, парамагнитные центры с целочисленным спином – некрамерсовы центры, - из-за большого расщепления в нулевом магнитном поле.

Стремление к созданию всё более компактных и мощных устройств привело к разработке наносистем и материалов, работающих на принципах квантовой механики. Объединение в одном приборном комплексе методов высокочастотного ЭПР и ОДМР, а также возможность исследования материалов с субмикронным пространственным разрешением, предоставляет исследователю большие возможности.

Примесные и радиационные дефекты в значительной степени определяют электрические и оптические свойства материала. Переходные металлы могут образовывать глубокие уровни в широкозонных полупроводниках, ограничивая их электропроводность. В настоящее время эти примеси используются для получения полуизолирующих материалов.

Алмаз и карбид кремния рассматриваются в качестве современной материальной базы, обеспечивающей стабильные спиновые и оптические свойства, для квантовых технологий, основанных на спинах и фотонах.

Двумерные материалы, интерес к которым значительно вырос в настоящее время, обладают рядом уникальных свойств, делающих их привлекательными для использования в многочисленных устройствах микроэлектроники.

Соответственно, в диссертации выделены четыре направления выполненных на созданном оборудовании исследований: высокочастотная ЭПР спектроскопия некрамерсовых ионов; ЭПР/ЭСЭ/ОДМР спектроскопия NV-дефектов в алмазе; спиновые центры в кристаллах 6H-SiC с измененным изотопным составом ^{13}C и ЭПР/ДЭЯР/ОДМР спектроскопия нанопластинок CdSe/CdMnS.

Анализ содержания диссертации. Диссертация состоит из шести глав, заключения, списка сокращений, списка цитируемой литературы (140 наименований), списка из 24 статей и 13 патентов по теме диссертации. Полный объем диссертации составляет 211 страниц, включая 73 рисунка и 9 таблиц.

Первая глава содержит собственно введение к диссертации, описание методики эксперимента и краткий обзор исследуемых материалов, в ней обосновываются актуальность темы, ставятся цель и задачи работы. В ней обозначены новизна, научная и практическая значимость, достоверность и апробация работы. Приведены основные положения, представленные к защите.

Во **второй главе** описан созданный в ФТИ им. А.Ф. Иоффе приборный комплекс, состоящий из зондово-оптического спектрометра магнитного резонанса с высоким

пространственным разрешением и высокочастотного ЭПР/ОДМР спектрометра, имеющего ряд существенных отличий и преимуществ относительно промышленно выпускаемых приборов: наличие оптического доступа к образцу, независимость от криогенной структуры, две высокие рабочие частоты 94 и 130 ГГц, простая и быстрая процедура смены рабочей частоты, наличие режима модуляции рабочей частоты. Разработанный высокочастотный ЭПР/ОДМР спектрометр основан на ряде предложенных соискателем методик и решений для регистрации спектров ЭПР/ОДМР в конденсированных средах:

- унифицированные, легко заменяемые высокочастотные СВЧ мосты;
- магнито-оптический криостат замкнутого цикла;
- безрезонаторная система подачи мощности на образец;
- цилиндрический волновод для упрощения конструкции гониометра;
- автоматическое переключение чувствительности усилителя синхронного детектора во время регистрации спектров;
- подстройка фазы сигнала, как во время, так и после регистрации спектров;
- регистрация ЭПР/ОДМР сигналов при модуляции рабочей частоты.

Третья глава посвящена исследованию парамагнитных центров с целочисленным спином. Можно выделить обнаружение ионов Fe^{2+} в спектре ЭПР с расщеплением тонкой структуры $D \sim 100$ ГГц, что также подтверждается экспериментами по облучению высокоэнергетическими электронами, которое вызывает значительные изменения спектров ЭПР, и с облучением образцов светом. В работе также представлены результаты по наблюдению сигналов ОДМР ионов Tb^{3+} в монокристаллах иттрий-алюминиевого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Еще одно исследование посвящено идентификации и разделению позиций ванадия и азота в кристаллах и гетероструктурах карбида кремния. Различаются три неэквивалентные кристаллографические позиции: одна гексагональная и две квазикубические. Определен положительный знак параметра тонкой структуры D для всех позиций ионов ванадия V^{3+} .

Глава 4 посвящена спектроскопии ЭПР/ЭСЭ/ОДМР NV^- центров в алмазе. В частности, представлены результаты по наблюдению спектров ВЧ ЭПР и ОДМР NV^- центров в алмазе. Особый интерес представляет описание методов диагностики локальной концентрации азота и локальных напряжений в алмазе. Кроме того, в этой главе представлен новый метод детектирования магнитного резонанса с температурной разверткой, а именно регистрация ОДМР NV^- -центров путем сканирования по температуре образца при фиксированных магнитном поле и фиксированной частоте.

Следующая **глава 5** посвящена изучению спиновых центров в кристаллах карбида кремния политипа 6H-SiC с измененным изотопным составом ^{13}C . Показана температурная зависимость спектров ОДМР, зарегистрированных на частоте 94 ГГц по фотолюминесценции спиновых центров с спином $S = 3/2$. Интерес представляет наблюдение переворота фазы сигнала ОДМР V1/V3 центров в области температуры ~ 30 К. Исследованы эффекты антипересечения уровней спиновых центров V2 с $S = 3/2$ в гексагональном карбиде кремния, обогащенном изотопом углерода ^{13}C до уровня $\sim 15\%$. Результаты исследований релаксационных процессов в триплетных центрах в кристаллах 6H-SiC, обогащенных изотопом ^{13}C , показывают возможность их применения в качестве сенсоров и кубитов, где для управления ядерными и электронными спиновыми состояниями, необходимы большие времена релаксации.

Шестая глава посвящена исследованию нанопластинок типа ядро/оболочка – CdSe/(Cd,Mn)S. Методом высокочастотного ЭПР были определены два типа центров ионов Mn^{2+} с разными константами сверхтонкого расщепления, входящих в состав оболочки, но располагающиеся внутри либо на поверхности нанопластинок. Определены времена релаксации ионов Mn^{2+} , а по спектрам ДЭЯР поверхностных центров марганца определены расстояния до атомов водорода, входящих в состав лигандов олеиновой кислоты, пассивирующей поверхность нанопластинок.

Практическую значимость работы можно отнести к двух областям: «аппаратной» и «исследовательской».

Результатом по первому направлению является приборный комплекс, состоящий из высокочастотного ЭПР/ОДМР спектрометра и зондово-оптического спектрометра магнитного резонанса, на базе которого был получен целый ряд новых результатов. Из представленных в диссертации, можно выделить результаты, по которым получены патенты:

- Предложен простой неразрушающий метод диагностики локальных напряжений в алмазе;
- Предложен простой неразрушающий метод определения локальной концентрации азота в алмазе;
- Разработана методика регистрации магнитного резонанса, которая основывается на температурной зависимости параметров спинового гамильтониана исследуемой парамагнитной системы.

Высокая степень достоверности полученных результатов определяется использованием современных методик исследования и соответствием теоретическим расчетам. Достоверность также подтверждается воспроизводимостью результатов исследований, выполненных на разных установках.

Основная часть работы выполнена в лаборатории микроволновой спектроскопии кристаллов ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Результаты были представлены на международных, всероссийских научных конференциях и семинарах.

Научная новизна работы.

Новизна исследований не вызывает сомнений. Кроме представленного в диссертации уникального приборного комплекса в диссертации впервые получены следующие результаты:

Впервые методом высокочастотного ЭПР обнаружены и исследованы некрамерсовы центры, образуемые примесными ионами Fe^{2+} в кристаллах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ n-типа. При облучении кристалла электронами высокой энергии и при воздействии лазерного излучения с энергией фотонов менее ширины запрещенной зоны наблюдались процессы перезарядки между состояниями ионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Предложен неразрушающий метод диагностики локальной концентрации азота и локальных напряжений в алмазе.

В кристаллах карбида кремния политипа 6H при температуре около 30 K обнаружено изменение схемы оптического выстраивания населенностей спиновых уровней электронов и ядер вакансионных центров V1/V3, приводящее к перевороту фазы сигнала ОДМР. Оптическим методом без использования микроволновой мощности определены сверхтонкие взаимодействия с ядрами изотопа углерода ^{13}C . Показано, что обогащение кристаллов 6H-SiC изотопом ^{13}C несущественно влияет на времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации центров, что делает возможным их применение в качестве сенсоров и кубитов.

С использованием высокочастотного ЭПР исследованы нанопластинки $\text{CdSe}/(\text{Cd},\text{Mn})\text{S}$, в оболочке которых обнаружены два типа центров, образованных ионами Mn^{2+} : внутри оболочки CdS и на ее поверхности. Кроме того, оценены расстояния между поверхностными ионами Mn^{2+} и ядрами водорода олеиновой кислоты, пассивирующей поверхность нанопластинок.

Личное участие автора заключалось в определении направления исследований, разработке, изготовлении, введении в эксплуатацию и тестировании оригинальной

аппаратуры, разработке программного обеспечения, регистрации подавляющего большинства представленных в работе спектров ЭПР, ЭСЭ, ОДМР и ДЭЯР, анализе и интерпретации полученных данных, оформлении полученных результатов в виде научных работ, представлении их на научных мероприятиях.

Среди **основных результатов диссертационной работы** можно выделить следующие:

1. Предложены новые методики и решения для регистрации сигналов ЭПР и ОДМР, такие как конфокальный сканирующий спектрометр с субмикронным пространственным разрешением, современные высокостабильные СВЧ мосты, аппаратно-программное увеличение динамического диапазона, на основе которых разработан и изготовлен уникальный лабораторно-исследовательский комплекс. Продemonстрировано его применение на твердотельных системах, перспективных для электроники и квантовых технологий.

2. Обнаружено изменение зарядового состояния ионов железа $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ в широкозонном полупроводнике $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ под действием света и при облучении электронами высокой энергии, индуцирующими понижение уровня Ферми.

3. Локальная концентрация азота в алмазе может быть определена из отношения интенсивностей центральных линий NV-центров в спектре ОДМР и спутниковых линий, обусловленных диполь-дипольным взаимодействием между NV-центром и обменно-связанной парой азота.

4. В кристаллах 6H-SiC при температуре ~ 30 К происходит изменение знака сигнала ОДМР, которое связано с изменением механизма оптического выстраивания уровней центров окраски $V1/V3$ со спином $S = 3/2$.

5. В кристаллах 6H-SiC, обогащенных изотопом углерода ^{13}C с ядерным магнитным моментом, установлены большие времена когерентности центров окраски, что показывает их применимость для квантовой информатики и сенсорики.

6. В нанопластинках $\text{CdSe}/(\text{Cd},\text{Mn})\text{S}$ типа ядро/оболочка ионы Mn^{2+} , находящиеся внутри оболочки CdS и на ее поверхности, различаются сверхтонкими взаимодействиями и временами релаксации, что установлено при их исследованиях методами высокочастотного ЭПР и ДЭЯР.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. При описании приборного комплекса говорится о возможности его работы как в непрерывном, так и в импульсном режимах, однако большая часть исследований выполнена в непрерывном режиме.

2. При описании спинового гамильтониана на стр. 75 для члена, соответствующего взаимодействию электронного спина с кристаллическим полем, используется термин «сверхтонкое расщепление». В то же время, на стр. 76 для описания аналогичных членов в гамильтониане (3.1.1) используется термин «тонкая структура».

3. В пятой главе сообщается о наблюдении переворота фазы сигнала ОДМР при температуре 30 К, которое объясняется изменением механизма оптического выстраивания населенностей уровней центров окраски V1/V3 со спином $S = 3/2$, однако природа изменения механизма не объясняется.

4. Шестая глава посвящена исследованию полупроводниковых коллоидных нанопластинок CdSe/CdS, в оболочку CdS которых при выращивании был введен марганец. Эта часть работы была бы более полной и интересной, если ее дополнить исследованием нанопластинок с другими парамагнитными центрами.

5. На рис. 3.1.7 неверно указаны уровни, между которыми наблюдался резонансный переход. При указанной на стр. 80 величине $D = 102.29$ ГГц и рабочей частоте спектрометра 94 ГГц переход наблюдается между основным уровнем $|0\rangle$ и нижнем уровнем квазидублета $|1a\rangle$, как это написано в тексте диссертации.

6. В описании рис. 4.1.2 указано, что спектры, представленные на рисунке, записаны при модуляции магнитного поля на частоте 680 Гц с амплитудой 0.1 мТл. Непонятно, почему резонансные линии на спектрах имеют форму собственно резонансного поглощения, а не его производной.

7. В ряде ссылок в списке цитируемой литературы не приведены необходимые сведения. Например, в ссылке [1] Watkins G. D. Radiation damage in semiconductors. – 1965 не указано издательство. В ссылке [5] Pearton S. J., Yang J., Patrick IV H. Cary IV, F. Ren, Jihyun Kim, Marko J. Tadjer, and Michael A. Mastro //Appl. Phys. Rev. – 2018. – Т. 5. – С. 011301 не указано заглавие статьи. В ссылке [6] Higashiwaki M., Jessen G. H. Guest Editorial: The dawn of gallium oxide microelectronics //Applied Physics Letters. – 2018. – Т. 112. – №. 6 не указаны страницы. Всего таких неполных ссылок 23 из 140.

8. В тексте диссертации имеется ряд грамматических и стилистических неточностей.

Отмеченные недостатки не снижают научной ценности представленных в диссертации результатов. Автор внес существенный вклад в развитие современных экспериментальных методов электронного парамагнитного резонанса. Проведенные исследования демонстрируют высокую профессиональную квалификацию соискателя.

Автореферат и опубликованные по материалу диссертации статьи достаточно полно отражают ее основное содержание.

Результаты диссертационной работы Р.А. Бабунца могут быть рекомендованы к внедрению и использованию в организациях и учреждениях, занимающихся исследованиями в областях магнитного резонанса, квантовых технологий и физического материаловедения, таких как Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Московский институт стали и сплавов, Московский инженерно-физический институт, Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Уральский федеральный университет, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН, Институт общей физики им. А.Н. Прохорова РАН, Северо-Кавказский федеральный университет.

Доклад Бабунца Р.А. по теме диссертации заслушан, а диссертация и отзыв обсуждены на семинаре кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии Института физики Казанского федерального университета 14 февраля 2025 года, протокол №6.

Считаем, что диссертационная работа Бабунца Романа Андреевича "Резонансная микроволново-оптическая спектроскопия широкозонных материалов и наноструктур и развитие приборной базы для этих исследований" отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 "Физика конденсированного состояния" согласно Положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, а ее автор Бабунц Роман Андреевич заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук.

20 февраля 2025 года

Отзыв составили:

Директор Института физики Казанского федерального университета,
доктор физ.-мат. наук,

Тел. +7 (987) 290-81-89, e-mail Marat.Gafurov@kpfu.ru

Гафуров Марат Ревгерович

Председательствующий на заседании:

заведующий кафедрой квантовой электроники и радиоспектроскопии

Института физики Казанского федерального университета,

кандидат физ.-мат. наук, доцент,

тел. +7 (917) 394-21-92, e-mail Roman.Yusupov@kpfu.ru

Юсупов Роман Валерьевич

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

Почтовый адрес: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

Телефон организации: +7 (843) 233-74-00

E-mail: public.mail@kpfu.ru, сайт: <https://kpfu.ru>