

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу БАБУНЦА Романа Андреевича

“Резонансная микроволново-оптическая спектроскопия

широкозонных материалов и наноструктур

и развитие приборной базы для этих исследований”,

представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Актуальность работы

Глобальный тренд современной микро- и оптоэлектроники заключается в самом пристальном внимании к широкозонным и сверхширокозонным полупроводникам, таким как карбид кремния SiC, оксид галлия Ga₂O₃, монокристаллический алмаз. Большая запрещенная зона и, как следствие, высокая электрическая прочность данных материалов потенциально обеспечивают рекордные механические и электрические характеристики, недоступные современным полупроводниковым приборам.

В то же время микроструктура кристаллов с большой шириной запрещенной зоны, наличие в них разнообразных дефектов предоставляют обильную почву как для теоретического изучения тонких физических эффектов, связанных с анизотропией центров, их спиновой динамикой, так и для практического применения разработанных структур в виде источников одиночных фотонов, квантовых магнитометров, гироскопов и приборов спинтроники. Изучение подобных явлений, очевидно, является предметом физики конденсированного состояния, равно как и физики твердого тела. А выполненные автором диссертационной работы исследования, безусловно, являются актуальными.

Содержание диссертационной работы

Диссертация занимает 211 страниц, состоит из 6 глав и содержит список литературы из 140 статей.

В первой главе представлено историческое введение в метод электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР), указаны тенденции его развития, обоснована необходимость его совместного использования с оптическими методами. Оптическое детектирование магнитного резонанса регистрирует кванты оптического диапазона вместо низкоэнергетических микроволновых, тем самым чувствительность такого комбинированного метода может быть увеличена на несколько порядков. Здесь же выполнен обзор исследованных в работе материалов.

Вторая глава посвящена разработке экспериментального автоматизированного комплекса. Эту часть считаю главным результатом многолетней работы диссертанта. Итогом стало изготовление лабораторной установки зондово-оптического спектрометра для работы в интервале температур от 1.5 К до комнатной, совмещающего ЭПР установку СВЧ диапазона D (130 ГГц), систему оптической регистрации с высокочувствительным фотоприемником и конфокальный сканирующий спектрометр с субмикронным разрешением.

Третья глава посвящена исследованию актуальных кристаллических материалов, содержащих так называемые некрамерсовы ионы (ионы с целочисленным спином). Среди таковых изучены и впервые в спектрах ЭПР зарегистрированы ионы с четными значениями заряда в β -Ga₂O₃ с фоновым легированием железом, некрамерсовы центры Tb³⁺ в монокристаллах иттрий-алюминиевого граната Y₃Al₅O₁₂, свойства ионов ванадия V³⁺, которые используются для электрической компенсации кристаллов карбида кремния в процессе роста.

Наиболее обширные исследования представлены в Главе 4, где изучались NV-центры в алмазе. Этот центр окраски чрезвычайно интенсивно исследуется во многих лабораториях по всему миру и весьма перспективен для применений в интегральной фотонике и спинтронике, причем исследования его спиновой динамики возможны при комнатной температуре.

Отдельные исследования в заключительных – шестой и седьмой – главах посвящены анализу кинетических свойств спиновых центров дивакансий в кристаллах 6H-SiC с измененным изотопным составом ¹³C, а также исследованию спиновой динамики ионов Mn²⁺ в двумерных системах – нанопластинках CdSe/(CdMn)S.

Новизна и практическая ценность работы

Подчеркну, что достигнутые автором новые и впечатляющие результаты в ходе выполнения диссертационной работы были бы невозможны без решения первой и главной задачи – построения многофункциональной исследовательской установки, совмещающей магнито-резонансные и оптические методы исследования. Перечислю основные полученные достижения.

1. Впервые исследованиями высокочастотного ЭПР зарегистрирован отклик некрамерсовых ионов Fe²⁺ в кристаллах Ga₂O₃. Для этого образцы были облучены электронами высокой энергии, что сместило уровень Ферми вглубь запрещенной зоны и обеспечило детектирование ионов в зарядовом состоянии Fe²⁺.

2. Очень интересным представляется обнаруженный в спектрах ЭПР и ОДМР эффект кросс-корреляции спиновых подуровней основного состояния ионов Ce³⁺ и Tb³⁺ в иттрий-алюминиевом гранате Y₃Al₅O₁₂ при возбуждении циркулярно поляризованным светом. Приведенная в работе на Рис. 3.2.3 диаграмма энергетических уровней детально и убедительно демонстрирует процесс безызлучательного резонансного переноса энергии от Tb³⁺ к Ce³⁺.

3. Чрезвычайно детальные и прецизионные исследования выполнены на серии образцов кристаллического алмаза, содержащих NV-центры. Разработана диагностика локальной концентрации азота в алмазе по спектрам ЭПР. Предложен способ определения расстояния между NV-дефектом и азотом замещения в кристалле алмаза, базирующийся на оценке относительной интенсивности линий ОДМР, соответствующих отклику изолированного атома азота и NV-центра. Этот способ запатентован авторами. Кроме того, впервые зарегистрирована экспериментально и также проанализирована ситуация, когда NV-центр взаимодействует с парой близкорасположенных доноров азота. Представлена соответствующая схема такого дефектного комплекса и смоделирован отклик ОДМР.

4. Исчерпывающе проанализированы и интерпретированы спектры ЭПР нейтральных дивакансий в кристалле 6H-SiC, обогащенном изотопом ^{13}C , в которых наблюдался переворот фазы сигнала за счет смены процесса излучения на поглощение микроволновой энергии.

Для практических целей будет полезен, в частности, предложенный способ определения локальной концентрации азота в алмазе по спектрам ЭПР. Интересной также представляется разработанная и запатентованная диагностика локальных напряжений в алмазе, базирующаяся на регистрации степени расщепления спиновых подуровней в сигнале ОДМР от NV-центров. Эта методика может быть востребована для оценки деформации, вызванной механическим движением алмазного кантилевера атомно-силового микроскопа. Микроскопы с такими кантилеверами уже начинают изготавливаться в нашей стране.

Замечания по диссертационной работе

1. Первое научное положение утверждает, что автором изготовлен уникальный лабораторно-исследовательский комплекс. Следует конкретно количественно пояснить, в чем заключается его уникальность?

2. Цитирую с.72 и выводы к Главе 3: *“Показано, что облучение электронами с высокой энергией с дозой $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ достаточно для удаления всех свободных электронов из зоны проводимости..., при такой дозе облучения уровень Ферми все еще остается относительно высоким в запрещенной зоне, так что электроны не удаляются из ионов Fe^{2+} .”* Здесь было бы уместно представить примерную энергетическую диаграмму полупроводника Ga_2O_3 с положениями уровней ионов железа и уровня Ферми.

3. Автор в своей работе приводит результаты измерений ЭПР, выполненные преимущественно для образцов политипа 6H-SiC, в то время как было бы целесообразно провести подобные измерения для более широко используемого в настоящее время политипа 4H-SiC.

4. Позволю не согласиться с утверждением автора на с. 95-97: *“С помощью ВИМС может быть определена концентрация нескомпенсированных мелких доноров (акцепторов), но только ЭПР позволяет однозначно идентифицировать эти примеси”*. Во-первых, благодаря масс-сепарации ионов именно ВИМС признается наиболее эффективным методом количественного измерения распределения примеси (точнее, элементного состава), и во-вторых, этот метод определяет как раз полную концентрацию примеси.

5. Относительно предложенного способа оценки концентрации изолированного азота в кристаллах алмаза: хотелось бы сравнить полученные результаты с результатами измерения концентрации атомов азота в исследованных образцах другими независимыми методами, например, применяющимся для этих целей методом ИК Фурье-спектроскопии.

6. Для метода ОДМР с температурной разверткой (п. 4.3): Проводилась ли оценка, на сколько уходит положение бесфонового пика фотолюминесценции NV-центров при изменении температуры от 25 до 250 °C?

7. В формулах (3.1.1), (3.2.1), (3.3.1) и далее по всему тексту диссертации для спинового гамильтониана \hat{H} пропущены операторные крышки.

Высказанные замечания не снижают значимость полученных результатов. В целом, диссертация представляет собой законченную научную работу, автором которой разработан уникальный аппаратно-программный комплекс, объединяющий методы ЭПР и ОДМР. С его помощью впервые проведены систематические исследования спиновой динамики некрамеровских ионов в актуальных широкозонных полупроводниках. Зарегистрировано несколько патентов на спектрометр ЭПР и способы определения характеристик NV-центра и его окружения в кристалле алмаза. Полученные результаты вносят существенный вклад в физику конденсированного состояния. Представленные результаты опираются на большой объем выполненных экспериментальных исследований, являются обоснованными, их достоверность не вызывает сомнений. Автореферат правильно отражает основное содержание диссертации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 24 статьях в ведущих российских и зарубежных журналах. Результаты докладывались на ряде всероссийских и международных конференций.

Таким образом считаю, 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 от 19 августа 2019 г., а ее автор Бабунц Роман Андреевич заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук.

Профессор кафедры микро- и
наноэлектроники, руководитель Ресурсного
Центра «Физика твердого тела» Санкт-
Петербургского государственного
электротехнического университета «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина),
доктор физ.-мат. наук, профессор

Зубков
Василий Иванович

197022, С.-Петербург, ул. Проф. Попова, д. 5, литера Ф
Тел. (812) 234-31-64;
Эл. почта: vizubkov@etu.ru

07 марта 2025 г.