

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Генеральный директор

АО «НИИ «Полнос» им. М.Ф. Стельмаха»,  
доктор технических наук, профессор



 Е.В. Кузнецов

 2023 г.

## **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

на диссертационную работу Кривобока Владимира Святославовича «Низкотемпературная люминесцентная спектроскопия собственных и примесно-дефектных состояний в полупроводниковых материалах с неоднородной структурой», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук в виде научного доклада по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния

### **Актуальность темы исследования**

Полупроводниковые наноструктуры, как и поликристаллические материалы, играют все большую роль в таких областях как лазерная физика, фотосенсорика и фотоника. Монолитные полупроводниковые гетероструктуры являются, в частности, основой ряда современных оптоэлектронных устройств, включая различные типы источников излучения и фотодетекторов. В свою очередь, поли- или нанокристаллические материалы активно применяются для создания солнечных элементов, детекторов ионизирующих излучений, перестраиваемых твердотельных лазеров и др. Для совершенствования уже существующих технологий в этих областях, как и для поиска новых полупроводниковых материалов для оптоэлектроники, необходима адаптация подходов, используемых в современной физике дефектов. В частности, возможности прямого экспериментального исследования электронного/колебательного спектра примесей и дефектов в описанных выше неоднородных полупроводниковых материалах остаются весьма ограниченными.

Актуальность исследований, выполненных в диссертационной работе Кривобока В.С., обеспечивается тем, что в ней предложены и реализованы новые методы физики дефектов, основой которых являются неразрушающие оптические измерения. Развитая в работе концепция оптических зондов позволила автору предложить подходы, позволяющие последовательно исследовать электронный спектр точечных и протяженных дефектов в полупроводниковых материалах с неоднородной структурой. Также в работе обсуждаются фундаментальные вопросы, связанные с многочастичными

взаимодействиями в неравновесной электронно-дырочной системе, оптическим доступом к электронной подсистеме отдельных дефектов, соотношением между изотопическими и оптическими свойствами люминесцентных центров в полупроводниковых материалах.

## Структура и содержание диссертации

Диссертация Кривобока В.С. оформлена в виде научного доклада, подготовленного на основе совокупности ранее опубликованных соискателем работ по физике конденсированного состояния, состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературы и списка научных публикаций. Список научных публикаций включает 31 статью, опубликованную за последние 10 лет в журналах первого и второго квартилей по международной базе Scopus.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, охарактеризована методология исследования, представлены выносимые на защиту научные положения.

Первая глава посвящена описанию результатов, полученных для кремниево-германиевых квантовых ям оптическими методами. Особое внимание уделено свойствам экситонов в ультратонких слоях SiGe, а также электронно-дырочной жидкости в квантовых ямах на их основе. Описывается наблюдение фазового перехода «электронно-дырочная плазма-экситонный газ» в квантовых ямах Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si, оценивается влияние дизайна квантовой ямы на свойства данного перехода, а также влияние на электронно-дырочную жидкость легирующих примесей и неравновесных фононов. Детально исследованы оптические свойства экситонного газа в тонких слоях SiGe. Проанализирована зависимость спектральных особенностей фотolumинесценции электронно-дырочной жидкости при наличии резонансной ближнепольной связи с плазмонным резонатором.

Вторая глава посвящена широкому кругу экспериментов по изучению дефектной люминесценции в полупроводниковых соединениях A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> и гетероструктурах на их основе. Проведено детальное исследование электронного спектра донорных и акцепторных центров характерных для компенсированного теллурида кадмия (CdTe). Также обсуждаются свойства донорно-акцепторных пар в данном материале. Проведены комплексные исследования акцепторных центров в легированных монокристаллах CdTe:Cl, CdTe:Ag,Cl и CdTe:Bi,Cl с помощью анализа разностного сигнала селективной фотolumинесценции. При низких температурах в ZnSe:Fe обнаружен новый люминесцентный центр с узкой линией излучения. На основе измерений низкотемпературной микрофотolumинесценции в гетероструктуре с широкой квантовой ямой ZnSe/ZnMgSSe было продемонстрировано существование изолированных (одиночных) дефектов, связываемых автором с донорно-акцепторными парами или их аналогами. Предложен и реализован метод

квантового зондирования одиночных акцепторных центров в полупроводниковых гетероструктурах, основу которого составляет анализ свойств квантового излучателя, сформированного донорно-акцепторной парой с участием исследуемого акцепторного центра. На основе измерений низкотемпературной микрофотолюминесценции установлено, что электронно-дырочная система, связанная с микрофрагментами ядер частичных дислокаций в CdTe, демонстрирует признаки фазового перехода «электронно-дырочная плазма – экситонные состояния», наблюдаемого с уменьшением плотности мощности оптического возбуждения. С помощью чисто оптических методов продемонстрировано разное происхождение протяженных дефектов в виртуальных подложках CdTe/Si и CdTe/GaAs. На основании измерений спектров и поляризации низкотемпературной микрофотолюминесценции идентифицированы два типа изолированных квантовых излучателей, образующихся из-за наличия дислокаций несоответствия в кристаллах CdZnTe. Исследованы отдельные люминесцентные центры, формируемые ядрами частичных дислокаций в пленке CdTe/Si и квантовой яме на основе ZnSe.

В третьей главе обсуждается влияние изотопического состава на оптические свойства центров окраски в алмазах. Для этого используются измерения спектров низкотемпературной фотолюминесценции и спектров возбуждения фотолюминесценции. Обсуждается изотопический сдвиг бесфононной линии  $GeV^-$  и  $SiV^-$  центров, возникающий из-за влияния дефекта чистоты. Кроме того, приводятся результаты, посвящённые анализу оптических свойств нейтрального центра окраски  $GeV^0$  в алмазе.

В заключении сформулированы основные выводы диссертационного исследования.

## Научная новизна исследования

К числу наиболее значимых результатов, обладающих новизной, следует отнести реализацию так называемого квантового зондирования, когда анализ излучателей, связанных с одиночными донорно-акцепторными парами, позволяет определить свойства отдельного акцептора (донора), при условии, что свойства донора (акцептора) в паре известны. Расширение описанного подхода на электронную подсистему дефектов, например, используя спектроскопию возбуждения люминесценции для одиночных донорно-акцепторных пар, может представлять интерес для развития оптических методов исследования дефектов в полупроводниковых квантовых ямах, квантовых точках и сверхрешетках.

Также стоит отметить впервые исследованную динамику фазового перехода «плазма – экситонный газ» в квазидвумерных системах на основе  $Si_{1-x}Ge_x/Si$  квантовых ям, получение спектра ряда нететраэдрических акцепторов в кристаллическом теллуриде кадмия, обнаружение нового люминесцентного центра, формирующего узкий бесфононный переход в районе 1.979 эВ в синтетическом алмазе.

## **Обоснование и достоверность результатов и выводов**

Все результаты, представленные в работе Кривобока В.С., являются достоверными и обоснованными. Достоверность обеспечивается использованием современного научного оборудования, физической обоснованностью используемых автором подходов, а также согласованностью полученных данных с известными результатами, относящимися к спектроскопии дефектов в полупроводниковых материалах.

## **Научная и практическая значимость**

Обнаруженные в работе люминесцентные центры, возникающие в результате пересечения частичной дислокацией полупроводниковой квантовой ямы, могут представлять интерес для визуализации структурных нарушений в сложных полупроводниковых гетероструктурах, в том числе, использующихся при изготовлении современных лазеров и матричных детекторов.

Полученные в работе данные о вакансионных комплексах с участием железа в кристаллическом ZnSe представляют интерес для разработки активных сред для перестраиваемых лазеров среднего ИК диапазона.

Представленный в работе бесконтактный метод, может быть использован для визуализации дефектной структуры и характеристики электронного спектра отдельных протяжённых дефектов в полупроводниковых соединениях  $A^2B^6$  и гетероструктурах на их основе. Такую характеристику можно, в частности, использовать для отбора подложек на основе CdTe, которые используются для создания КРТ детекторов.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в организациях, работающих в областях физики конденсированного состояния, оптической спектроскопии, полупроводниковых материалов и приборов на их основе: Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Институте спектроскопии РАН, Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе, Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Институте радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, АО «НИИ «Полус» им. М.Ф. Стельмаха», АО «НПО «Орион», АО «Гиредмет», АО «НПП «Пульсар» и АО «НПП «Исток» им. Шокина».

## **Оценка работы**

На основании рассмотрения материалов диссертации и обсуждения работы на секции научно-технического совета «Полупроводниковые приборы» АО «НИИ «Полус» им. М.Ф. Стельмаха», ведущая организация считает, что диссертационная работа Кривобока В.С. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу на актуальную тему, выполненную на высоком научном уровне. Представленные в диссертации материалы свидетельствуют об авторе как о квалифицированном исследователе,

владеющим как экспериментальной техникой оптической спектроскопии, так и средствами теоретического анализа полученных экспериментальных данных. Тема и содержание диссертации соответствуют специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния. Список цитируемой литературы соответствует содержанию.

### Вопросы и замечания по работе

1. В работе изучались особенности электронно-дырочной жидкости в КЯ  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  в зависимости от ее состава. Известно, что с увеличением содержания Ge в КЯ растет величина упругих напряжений, которые в зависимости от параметров КЯ и условий их получения могут релаксировать с образованием дислокаций несоответствия. Выявлено ли влияние кристаллического совершенства указанных КЯ на наблюдаемые эффекты, например, на время жизни носителей в конденсированной фазе?

2. Автором предложено изучать акцепторные (донорные) центры в полупроводниковых гетероструктурах за счет выделения одиночной донорно-акцепторной пары, оптического воздействия на нее и изучения полученного излучения. При этом остается непонятным, почему выявленный в эксперименте одиночный яркий излучатель в полупроводниковой структуре будет иметь обязательно донорно-акцепторную природу.

3. При изучении ZnSe, легированного железом, обнаружен новый оптический переход, который предложено использовать в качестве оптического маркера собственных точечных дефектов в кристаллическом ZnSe. О каких собственных дефектах идет речь? На чем основано утверждение об участии в комплексе с ионами железа именно собственных дефектов, а не, скажем, примесных атомов?

4. Интересным представляется предложение автора визуализировать отдельные дислокации, прорастающие через полупроводниковые КЯ, методами низкотемпературной микрофотолюминесценции, что подтверждено экспериментами с КЯ на основе ZnSe. На каких еще полупроводниковых КЯ подтвержден данный эффект, имеются ли ограничения для его использования? Какова минимальная и максимальная плотности дислокаций, которые могут быть обнаружены данным методом?

5. Диссертационная работа направлена на развитие люминесцентной спектроскопии применительно к анализу полупроводниковых материалов с неоднородной структурой. Однако, в работе преимущественно рассмотрены SiGe и полупроводники  $\text{A}^2\text{B}^6$ . Будут ли применимы предложенные в работе методы оптического зондирования для других полупроводниковых материалов, отличающихся химическим составом и характером химических связей?

Стоит отметить, что приведенные замечания не умаляют значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку работы.

## Заключение

Работа Кривобока В.С. на тему «Низкотемпературная люминесцентная спектроскопия собственных и примесно-дефектных состояний в полупроводниковых материалах с неоднородной структурой» отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук согласно Положению о присуждении ученых степеней, утвержденному постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Кривобок Владимир Святославович, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Доклад Кривобока В.С. по материалам диссертации был заслушан и обсужден на заседании секции НТС «Полупроводниковые приборы» АО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха», протокол № 1 от 17.01.2023. Отзыв на диссертацию Кривобока В.С. одобрен на заседании этой секции.

Отзыв составил

Начальник научно-производственного комплекса  
АО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха»,  
доктор физико-математических наук

Ладугин Максим  
Анатольевич  
+7 (495) 333-91-44,  
e-mail: maximladugin@mail.ru

Председатель секции НТС  
«Полупроводниковые приборы»  
АО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха»,  
доктор технических наук

Мармалюк Александр  
Анатольевич,  
+7 (495) 333-92-45

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт «Полюс» имени М.Ф. Стельмаха», Россия, 117342, г. Москва, ул. Введенского, д. 3, корп. 1, Телефон: +7 495 333-91-44, Факс: +7 495 333-00-03, E-mail: bereg@niipolyus.ru

Список основных публикаций сотрудников ведущей организации Акционерное общество «Научно-исследовательский институт «Полус» имени М.Ф. Стельмаха» по тематике диссертации В.С. Кривобока в рецензируемых научных изданиях

1. Ладугин М.А., Андреев А.Ю., Яроцкая И.В., Рябоштан Ю.Л., Багаев Т.А., Падалица А.А., Мармалюк А.А., Васильев М.Г. Сравнительный анализ квантовых ям GaAs/GaInP и GaAs/AlGaAs, полученных в условиях МОС-гидридной эпитаксии// Неорганические материалы. - 2019. - Т.55. - №. 4. - С. 345-349.
2. Мармалюк А.А., Иванов А.В., Курносое В.Д., Курносое К.В., Ладугин М.А., Лобинцов А.В., Падалица А.А., Романцевич В.И., Рябоштан Ю.Л., Сапожников С.М., Светогоров В.Н., Симаков В.А. Полупроводниковые лазеры на основе AlGaInAs/InP с повышенным электронным барьером// Квантовая электроника, - 2019. - Т. 49. - № 6, - С.519-521.
3. Аникеев А.С., Багаев Т.А., Ильченко С.Н., Ладугин М.А., Мармалюк А.А., Падалица А.А., Панкратов К.М., Шидловский В.Р., Якубович С.Д. Суперлюминесцентные диоды спектрального диапазона 770-790 нм на основе полупроводниковых наноструктур с узкими квантовыми ямами // Квантовая электроника. - 2019. - Т. 49. - № 9. - С. 810-813.
4. Ладугин М.А., Гулытиков Н.В., Мармалюк А.А., Коняев В.П., Соловьева А. В. Непрерывные лазерные диоды на основе эпитаксиально-интегрированных гетероструктур InGaAs/AlGaAs/GaAs // Квантовая электроника. - 2019. - Т.49. - № 10, - С. 905-908.
5. Ladugin M., Yarotskaya I., Bagaev T., Telegin K., Andreev A., Zaslavitskii I., Padalitsa A., Marmalyuk A. Advanced AlGaAs/GaAs heterostructures grown by MOVPE // Crystals. 2019. - V. 9. - No. 6, - P. 305-315.
6. Телегин К.Ю., Ладугин М.А., Андреев А.Ю., Яроцкая И.В., Волков Н.А., Падалица А.А., Лобинцов А.В., Апарников А.Н., Сапожников С.М., Мармалюк А.А. Влияние легирования волновода на выходные характеристики лазерных излучателей на основе AlGaAs/GaAs // Квантовая электроника. - 2020. - Т. 50. - № 5. - с. 489-492.
7. Сабитов Д.Р., Рябоштан Ю.Л., Светогоров В.Н., Падалица А.А., Ладугин М.А., Мармалюк А.А., Васильев М.Г., Васильев А.М., Костин Ю.О., Шелякин А.А. Суперлюминесцентные диоды спектрального диапазона 1.5-1.6 мкм на основе напряженно-компенсированных квантовых ям AlGaInAs/InP // Квантовая электроника. - 2020. -Т. 50. -№9. -С.830-833.
8. Волков Н. А., Багаев Т. А., Сабитов Д. Р., Андреев А. Ю., И. В. Яроцкая И. В., Падалица А. А., Ладугин М. А., Мармалюк А. А., Бахвалов К. В., Веселов Д. А., Лютецкий А. В., Рудова Н. А., Стрелец В. А., Слипченко С. О., Пихтин Н. А., Полупроводниковые лазеры InGaAs/AlGaAs/GaAs ( $\lambda = 900-920$  нм:) с расширенным асимметричным волноводом: и улучшенной вольт-амперной характеристикой, Квантовая электроника // 2021 - Т.51:10 - С.905 - 908.
9. Волков Н. А., Светогоров В. Н., Рябоштан Ю. Л., Андреев А. Ю., Яроцкая И. В., Ладугин М. А., Падалица А. А., Мармалюк А. А., Слипченко С. О., Лютецкий А. В., Веселов Д. А., Пихтин Н. А., Сравнение полупроводниковых лазеров AlGaInAs/InP ( $\lambda = 1450-1500$  нм) со сверхузким и сильно асимметричным типом волноводов // 2021 - Квантовая электроника - Т.51 :4, С.283-286.
10. Бобрецова Ю. К., Веселов Д. А., Подоскин А. А., Воронкова Н. В., Слипченко С. О., Пихтин Н. А., Ладугин М. А., Багаев Т. А., Мармалюк А. А. Экспериментальная

методика исследования оптического поглощения в волноводных слоях полупроводниковых лазерных гетероструктур // "Квантовая электроника", т. 51, № 3, 2021, С. 124 - 128.

11. Багаев Т.А., Ладугин М.А., Мармалюк А.А., Курнявко Ю.В., Кричевский В.В., Коняев В.П., Симаков В.А., Слипченко С.О., Подоскин А.А., Пихтин Н.А., Казакова А.Е., Романович Д.Н., Крючков В.А. Мощные 1 полупроводниковые гибридные импульсные лазерные излучатели в диапазоне длин волн 900- 920 нм // "Квантовая электроника", т. 51, № 10, 2021, С. 912 - 914.

12. Волков Н.А., Телегин К.Ю., Гулькиков Н.В., Сабитов Д.Р., Андреев А.Ю., Яроцкая И.В., Падалица А.А., Ладугин М.А., Мармалюк А.А., Козырев А.А., Шсстак Л.И., Панарин В.А. Улучшение параметров вольт-амперной характеристики полупроводниковых лазеров InGaAs/AlGaAs/GaAs (940-980 нм) с расширенным асимметричным волноводом // Квантовая электроника, т. 52, № 2, 2022 С. 179 - 181.