

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Федерального
исследовательского центра «Институт общей
физики им. А.М. Прохорова Российской
академии наук» (ИОФ РАН)

член-корреспондент РАН,
доктор физ.-мат. наук, профессор

Гарнов С.В.



«31» 01 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Чернопицкого Максима Александровича «Оптические свойства примесно-дефектных центров в ультратонких пленках слоистых моно- и дихалькогенидов металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация Чернопицкого Максима Александровича «Оптические свойства примесно-дефектных центров в ультратонких пленках слоистых моно- и дихалькогенидов металлов» посвящена получению атомарно тонких пленок слоистых полупроводников из групп монохалькогенидов металлов и дихалькогенидов пост-переходных металлов и исследованию их оптических свойств.

Благодаря возможности получения атомарно тонких пленок и сборки их ван-дер-ваальсовых гетероструктур слоистые полупроводники рассматриваются как перспективный класс материалов для электроники и оптоэлектроники нового поколения. В частности, гетероструктуры содержащие несколько фотоактивных слоев, могут обеспечить перспективный способ создания высокочувствительных и мультиспектральных детекторов излучения. Тем не менее, важным шагом, необходимым для получения качественных ван-дер-ваальсовых гетероструктур является установление роли примесей и структурных дефектов при формировании оптических свойств атомарно тонких пленок слоистых полупроводников. Это определяет актуальность работы М.А. Чернопицкого.

Научная и практическая значимость работы М.А. Чернопицкого определяется тем, что в ней решен ряд задач по описанию и демонстрации основных принципов формирования планарных дефектов в пленках слоистых полупроводников, вызванных механическим слоением. Понимание механизмов дефектообразования и принципов формирования электронных состояний примесно-дефектных центров важно при изготовлении различных устройств на основе ван-дер-ваальсовых гетероструктур. Результаты работы целесообразно использовать в научных организациях ведущих исследования в области микро- и наноструктур слоистых полупроводников, таких как ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Институт физики микроструктур РАН и Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, перечня публикаций автора по теме диссертации и списка цитируемой литературы.

Во **Введении** сформулирована актуальность темы диссертации, цель работы и решаемые задачи, обоснована научная новизна, значимость результатов работы, защищаемые положения, обоснована достоверность полученных результатов, описана апробация работы, а также личный вклад автора.

Глава 1 содержит литературный обзор по теме диссертационной работы. В частности, рассмотрены основные тенденции в изменении электронных состояний исследуемых слоистых полупроводников при переходе от объемных кристаллов к ультратонким пленкам, включая монослойные структуры. Дана базовая информация по основным методам получения тонких пленок. Рассмотрено влияние примесей и дефектов на одноэлектронный спектр тонких пленок слоистых полупроводников.

Глава 2 посвящена методологии получения ультратонких пленок из объемных кристаллов и описанию экспериментальных методов. Показана оригинальная установка для манипуляций с тонкими пленками, изготовленная автором работы. Проведено исследование модифицированного метода получения больших монослоев при механическом слоении с материалом посредником. Показано значительное влияние структурных дефектов, образованных под влиянием материала посредника, на оптические свойства монослоев.

Глава 3 посвящена исследованию селенида индия и полученных из него тонких пленок. В ней показано как механическое слоение приводит к образованию оптически активных структурных дефектов, характеризующихся широкой полосой в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции. Приведена теоретическая модель, описывающая полученные состояния, а также дано обоснование отсутствия наблюдаемой

люминесценции в исходном объемном кристалле и ультратонких пленках, толщиной 2 и 4 монослоя. Обнаружена антистоксова люминесценция в объемных кристаллах и тонких пленках, показана ее связь с дефектными состояниями.

Глава 4 посвящена исследованию объемных кристаллов и тонких пленок селенида галлия. Аналогично предыдущей главе обнаружены образование структурных дефектов при механическом слоении и антистоксова люминесценция.

Глава 5 посвящена дисульфиду олова, синтезированному при высоких давлениях (8 – 9 ГПа) и температурах (до 2000 К). Продемонстрирована высокая степень структурного совершенства получаемых микрокристаллов при использовании данной методики. Из полученного материала изготовлены тонкие пленки. Обнаружен новый люминесцентный центр, являющийся примесью замещения олова атомом углерода. Представленный результат подтвержден как экспериментально, исследованием кристаллов, полученных при отличных условиях синтеза, так и расчетами из первых принципов.

В Заключение сформированы основные результаты работы.

Результаты диссертации прошли апробацию на российских и международных конференциях. Они опубликованы в 9 статьях, входящих в базы данных «Web of Science» и «Scopus».

Научная новизна и значимость основных результатов работы состоит в следующем:

1. Показано, что использование материала-посредника при получении атомарно-тонких пленок диселенида вольфрама методом микромеханического слоения приводит к образованию вакансий халькогена и неконтролируемому n^+ легированию. Низкотемпературный отжиг пленок позволяет подавить n^+ легирование, но приводит к образованию структурных дефектов.
2. Впервые получены низкотемпературные спектры фотолюминесценции ультратонких пленок «бета»-политипа InSe толщиной 2, 4, 6 и 8 монослоев. Обнаружено интенсивное антистоксово излучение как в объемных кристаллах InSe, так и в полученных из него тонких пленках.
3. Показано, что механическое слоение объемных кристаллов InSe и GaSe до тонких пленок толщиной 10-100 нм приводит к образованию планарных дефектов. Установлена связь этих дефектов с новой полосой в низкотемпературных спектрах фотолюминесценции.

4. В объемных кристаллах и тонких пленках SnS_2 обнаружен новый люминесцентный центр, формирующий бесфононный энергетический переход с $\Delta E = 1.4 \text{ эВ}$, который проявляется в спектрах фотолюминесценции в виде интенсивного пика с $\lambda = 885 \text{ нм}$.

Замечания:

- 1) При изучении ультратонких плёнок InSe недостаточное внимание было уделено роли подложек. В частности, перенос изготовленных пленок на различные типы подложек может приводить к изменению спектров люминесценции и поглощения. Также, в работе не обсуждается влияние возможной адсорбции воды на поверхности подложки и/или пленки, которое может оказывать влияние как на рельеф поверхности, изучаемый методами АСМ, так и на оптические спектры плёнок.
- 2) В силу чувствительности оптических свойств ультратонких пленок к их окружению следовало больше внимания уделить обсуждению воспроизводимости экспериментальных данных.
- 3) В защищаемом положении №6 используется словосочетание «яркий бесфононный переход», в контексте положения не ясно, чем обусловлено использование термина «яркий».
- 4) Значительная часть изображений в диссертации представлена в недостаточном качестве. Так, на Рис. 3.1(А), 5.2(Б) подписи к обнаруженным пикам плохо различимы. Надписи на некоторых рисунках не переведены на русский язык, а также зачастую в спектрах люминесценции отсутствует шкала значений по оси ординат («Интенсивность»), что, в частности, не позволяет оценить соотношения интенсивностей изучаемых пиков с интенсивностью шумового спектрального фона. В самом тексте диссертации присутствует заметное количество опечаток и плохо согласованных предложений.

Указанные замечания не носят принципиального характера и не снижают значимости основных выводов диссертационного исследования. Работа базируется на достаточном числе полученных экспериментальных данных. Достоверность и обоснованность положений, выносимых на защиту, и результатов диссертационной работы Чернопицкого М.А., в целом обеспечивается тем, что для получения экспериментальных данных и их интерпретации был использован целый ряд как хорошо известных, так и развитых в ходе выполнения работы методик. Полученные автором экспериментальные данные находились в согласии с работами других авторов,

в тех случаях, когда такие данные были доступны. Интерпретация полученных экспериментальных результатов, базировалась на обоснованных физических моделях, согласующихся с существующими теоретическими представлениями и литературными данными, подтверждёнными другими группами.

Автореферат диссертации соответствует её содержанию.

Таким образом, диссертация Чернопицкого Максима Александровича на тему «Оптические свойства примесно-дефектных центров в ультратонких пленках слоистых моно- и дихалькогенидов металлов» представляет собой законченное исследование и полностью удовлетворяет требованиям, предъявленным к кандидатским диссертациям в соответствии с Положением о присуждении ученых степеней, утвержденных Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г., а ее автор, Чернопицкий Максим Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Доклад по материалам диссертации Чернопицкого Максима Александровича был заслушан 23 октября 2023 г на заседании Ученого Совета Отдела светоиндуцированных поверхностных явлений Центра естественно-научных исследований (СПЯ ЦЕНИ) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН). Отзыв на диссертацию был составлен ученым секретарем отдела СПЯ ЦЕНИ ИОФ РАН, кандидатом физико-математических наук, Пивоваровым Павлом Александровичем и одобрен на этом заседании ученого совета.

Протокол № 175 от 23 октября 2023 г.

Председатель Ученого совета
отдела СПЯ ЦЕНИ ИОФ РАН
академик РАН, д.ф.-м.н., проф.



Конов Виталий Иванович

Ученый Секретарь
отдела СПЯ ЦЕНИ ИОФ РАН
к.ф.-м.н.



Пивоваров Павел Александрович

e-mail: office@gpi.ru

тел.: +7 (499) 503-8734

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН);

119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38

Список основных публикаций работников ведущей организации (ИОФ РАН) по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Kalinushkin V.P., Uvarov O.V., Il'ichev N.N., Studenikin M.I., Gladilin A.A., Gulyamova E.S., Tumorin V.V., Pashinin P.P. Quality control method for a ZnSe single crystal by the dependence of the exciton two-photon luminescence power on the power of the exciting radiation. // Journal of Luminescence - 2023, V. 263 - P.120121.
2. Sektarov, E.; Sedov, V.; Ralchenko, V.; Boldyrev, K. X-Rays in Diamond Photonics: A New Way to Control Charge States of Color Centers. // physica status solidi (a). - 2023. - V.220.- P.2200283.
3. Sedov, V.; Martyanov, A.; Popovich, A.; Savin, S.; Sovyk, D.; Tiazhelov, I.; Pasternak, D.; Mandal, S.; Ralchenko, V. Microporous Poly- and Monocrystalline Diamond Films Produced from Chemical Vapor Deposited Diamond-Germanium Composites. // Nanoscale Advances. - 2023.-V.5. -P. 1307-1315.
4. Ralchenko, V.; Sedov, V.; Martyanov, A.; Voronov, V.; Savin, S.; Khomich, A.; Shevchenko, M.; Bolshakov, A. Diamond-Germanium Composite Films Grown by Microwave Plasma CVD. // Carbon. 2022. -V. 190. -P. 10-21.
5. Romshin, A.M.; Gritsienko, A.V.; Lega, P.V.; Orlov, A.P.; Ilin, A.S.; Martyanov, A.K.; Sedov, V.S.; Vlasov, I.I.; Vitukhnovsky, A.G. Effectively Enhancing Silicon-Vacancy Emission in a Hybrid Diamond-in-Pit Microstructure. // Laser Physics Letters. - 2022. - V.20. -P.015206.
6. Kuznetsov, S.V.; Sedov, V.S.; Martyanov, A.K.; Batygov, S.C.; Vakalov, D.S.; Boldyrev, K.N.; Tiazhelov, I.A.; Popovich, A.F.; Pasternak, D.G.; Bland, H.; et al. Cerium-Doped Gadolinium-Scandium-Aluminum Garnet Powders: Synthesis and Use in X-Ray Luminescent Diamond Composites. // Ceramics International. - 2022. - V. 48, - P. 12962-12970.
7. Komlenok, M.S.; Dezhkina, M.A.; Sedov, V.S.; Klimenko, O.A.; Dyakov, S.A.; Gippius, N.A. Laser Ablated Nanocrystalline Diamond Membrane for Infrared Applications. // Sensors. - 2022.- V.22. - P.829.
8. Н.Н. Ильичев, В.П. Калинушкин, Э.С. Гулямова, С.А. Миронов, М.И. Студеникин, В.В. Туморин, П.П. Пашинин. Особенности концентрационного тушения люминесценции Fe²⁺ в монокристалле ZnSe. // Квантовая электроника. - 2023 - V. 53 - N5, - P.395.
9. Boldyrev, K.N.; Sedov, V.S.; Vanpoucke, D.E.; Ralchenko, V.G.; Mavrin, B.N. Localized Vibrational Modes of GeV-Centers in Diamond: Photoluminescence and

First-Principles Phonon Study. // *Diamond and Related Materials*. - 2022. - V. 126. - P. 109049.

10. Kononenko V.V., Komlenok M.S., Chizhov P.A., Bukin V.V., Bulgakova V.V., Khomich A.A., Bolshakov A.P., Konov V.I., Garnov S.V. Efficiency of photoconductive terahertz generation in nitrogen-doped diamonds // *Photonics*. 2022. V.9, I. 1. - P. 18.

11. Глушков В.В., Журкин В.С., Божко А.Д., Кудрявцев О.С., Андриюшечкин Б.В., Комаров Н.С., Воронов В.В., Шицевалова Н.Ю., Филипов В.Б. Критерий поверхностного электронного транспорта в коррелированном топологическом изоляторе smB_6 // Письма в ЖЭТФ. - 2022.- ТЛ 16, ВЛ 1. С. 770-776.

12. Komlenok M.S., Kudryavtsev O.S., Pasternak D.G., Vlasov I.I., Konov V.I. Blister-based laser-induced forward transfer of luminescent diamond nanoparticles // *Physica Status Solidi A*. - 2021.- V. 218, N.5. -P. 2000269.

13. Майборода И.О., Черных И.А., Седов В.С., Алтахов А.С., Андреев А.А., Грищенко Ю.В., Колобкова Е.М., Мартьянов А.К., Конов В.И., Занавескин М.Л. Подложки с алмазным теплоотводом для эпитаксиального роста GaN // Письма в ЖЭТФ. - 2021. - т. 47, 7. - С. 13-16.

14. Bozhko A.D., Bortyakov D.E., Brazhkin V.V., Dubkov V.P., Glushkov V.V., Universal temperature corrections to the conductivity of niobium-carbon. // *Physica B - Condensed Matter*. - 2021.- V. 610. P. 412860-1-10.