

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Малыхина Сергея Александровича «Получение и исследование люминесцентных центров в монокристаллических алмазных иглах», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Актуальность работы

Углерод, как элемент Периодической таблицы, дает широкие возможности Природе для создания различных кристаллических форм, среди которых алмаз является очевидным фаворитом, несмотря на наличие современных графитовых производных – графена, нанотрубок и фуллеренов. Это обусловлено многими физическими свойствами алмаза – уникальной твердостью, оптическими характеристиками, теплопроводностью и т.п. В связи с повышенным интересом к низкоразмерным (0D, 1D, 2D) системам в физике конденсированного состояния (вызванным, в первую очередь, именно углеродными системами с sp^2 –связями) мы вправе ожидать качественно новых свойств и в случае алмазных систем пониженной размерности. Однако, как оказалось, алмаз сохраняет свою кристаллическую структуру и, хотя пока не найдены низкоразмерные производные алмаза, алмаз обладает уникальными возможностями в качестве матрицы для 0D-систем – одиночных примесных центров. Данная особенность алмаза открывает широкие возможности применения таких 0D-систем в новой, активно развивающейся области т.н. квантовых технологий - для квантовой связи, квантовых вычислений и квантовой метрологии. Актуальной является задача разработки технологий контролируемого синтеза подобных 0D - систем, упакованных в удобные алмазные матрицы соответствующих форм и размеров. Данная диссертация посвящена синтезу алмазных игл микронного размера, в котором, как показано, можно достаточно надежно управлять распределением, плотностью и типом одиночных люминесцентных центров на основе азота, кремния и германия, используя интегральные параметры процесса: давление газа, состав газовой смеси, температуру и пр. В этом смысле представленная работа является абсолютно современной и своевременной. Полученные алмазные иглы с указанными люминесцентными центрами потенциально могут быть использованы в качестве источников одиночных фотонов для квантовой криптографии, элементов квантового компьютера и сверхчувствительных датчиков магнитного и электростатического поля, а также датчиков механических напряжений и температуры.

Краткая характеристика основного содержания диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех главы, заключения и списка литературы. Объём работы составляет 130 страниц машинописного текста и включает 55 рисунков и 1 таблицу.

Анализ и оценка содержания диссертации

Введение диссертации начинается с демонстрации актуальности выбранной темы диссертации, а также степени её разработанности. На основе этой информации формулируется цель работы, соответствующая заявленной теме, и ставятся задачи. Далее поясняется объект и предмет проведённой исследовательской работы, представляется научная новизна и практическая значимость работы. Основные методологии диссертационного исследования включают экспериментальные исследования по синтезу алмазных материалов методом газофазного химического осаждения, определение структурно-морфологических характеристик с использованием электронной микроскопии, изучение других свойств методами комбинационного рассеяния света, катодо- и фотолюминесценции. Список положений, выносимых на защиту, состоит из четырёх основных пунктов. Результаты, представленные в работе, прошли апробацию на многочисленных научных семинарах и конференциях и опубликованы в 13 научных статьях.

В **первой главе** представлен литературный обзор, включающий в себя основные сведения о аллотропных формах углерода, необходимых для понимания диссертационной работы. Обсуждаются гибридизация углерода, классификация алмазов, методы синтеза алмазов и их особенности, селективное окисление. Проанализированы основные дефекты в алмазе, включая люминесцирующие точечные дефекты. Также обсуждается потенциал использования алмазных игл с люминесцентными центрами и перечисляются основные задачи работы.

Вторая глава посвящена экспериментальным методам, примененным в работе. В главе достаточно детально представлено описание оборудования для газофазного химического осаждения и дана точная процедура проводимых процессов синтеза. Описана методика оптической эмиссионной спектроскопии, используемой для анализа плазмы в процессе синтеза, и метод селективного окисления, позволяющий извлечь алмазные иглы из синтезируемых углеродных плёнок. Затем представлено детальное описание используемых установок для оптических исследований, которые являются основными методами изучения свойств люминесцирующих алмазных игл и приводят к основным

результатам диссертационной работы. Среди них методы фотолюминесценции, микрофотолюминесценции, конфокальной флуоресцентной микроскопии, катодолюминесценции, оптической спектроскопии с временным разрешением, микроскопии визуализации времени жизни люминесценции. Кроме того, в работе использовалась методика атомно-зондовой томографии, модифицированная для исследования фотолюминесценции.

Глава 3 содержит основные результаты проведённых экспериментальных исследований. Она начинается с успешно повторяемых довольно сложных экспериментов по росту и селективному окислению, необходимых для получения игл. Первым оригинальным результатом является идентификация характерных люминесцентных линий в спектрах катодо- и фотолюминесценции алмазных игл, которые показывают наличие целого ряда различных люминесцентных центров. Обсуждается природа каждой линии в спектре, при этом выделяется наличие явных фононных эффектов при низких температурах. Используя конфокальную флуоресцентную микроскопию NV- и SiV-центров для выделенной алмазной иглы, было определено пространственное распределение указанных центров по длине иглы, что позволило установить прямую связь с процессом роста, предложить физические механизмы встраивания примесей и в итоге разработать несколько методик контроля их распределения. Состоятельность разработанных методик контроля демонстрируется экспериментально для получения NV-, SiV- и GeV- центров.

В **четвёртой главе** описываются результаты пробных экспериментов по применению алмазных игл с указанными люминесцентными центрами для создания датчиков магнитного поля, датчиков механических напряжений и высокочувствительных термометров. Также в главе объясняются основные принципы создания датчика магнитного поля на основе NV- центра, и определяется чувствительность потенциальных датчиков механического напряжения.

В **заключении** перечислены основные научные результаты диссертационной работы и представлены выводы. Заключение также содержит информацию о возможных перспективах дальнейшей разработки темы.

Научная новизна и практическая значимость

В диссертации С.А. Малыхин впервые демонстрирует люминесцентный спектр алмазных игл пирамидальной формы в диапазоне 200 – 800 нм и идентифицирует

имеющиеся в данном спектральном диапазоне люминесцентные центры. Для NV– и SiV– центров в работе определены концентрации и пространственное распределение центров в объёме игл, а также характерные времена процессов рекомбинации этих центров в данном материале. Продemonстрировано влияние радикалов CN* в плазме на форму алмазной иглы в процессе синтеза. Предложены эмпирические модели внедрения примесей в алмазные иглы в процессе синтеза. Для двух обнаруженных люминесцентных центров с бесфононными линиями на длинах волн 468 и 575 нм обнаружены линейные зависимости расщепления линий от приложенного механического напряжения. Показана возможность наблюдения оптически детектируемого магнитного резонанса.

Наиболее значимыми результатами диссертационной работы для практического применения являются разработанные методики контролируемого внедрения NV–, SiV– и GeV– центров, контроля формы алмазных игл, концентрации NV– и SiV– центров в алмазных иглах путем вариации параметров синтеза; демонстрация возможности применения алмазных игл с NV– центрами в качестве миниатюрных датчиков магнитного поля и механического напряжения, а игл с GeV– центрами – для датчиков температуры.

Полученные результаты могут быть полезны для проведения научных исследований и использования в соответствующих приложениях в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН, Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Институте физики твердого тела РАН, Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН, Центре квантовых технологий МГУ им. М.В. Ломоносова, Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, ВНИИА им. Н.Л. Духова.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Полученные в работе данные демонстрируют повторяемость и согласуются с литературными данными для схожих алмазных материалов и общими представлениями о физических процессах. В диссертационной работе используются общепризнанные высокоточные методики, не раз подтвердившие свою состоятельность. Результаты, приведённые в работе, неоднократно представлялись на многочисленных научных семинарах и конференциях. Совокупность этих факторов свидетельствует о том, что обоснованность и достоверность научных положений и выводов, приведённых в диссертационной работе Малыгина С.А. не вызывают сомнений.

Недостатки и замечания по диссертации

1. Стр.16. Не дано определение С-центра. На рис. 1.6 показаны только А- и В-центры.
2. Стр. 35. g-фактор всегда пишется со строчной буквы.
3. Что такое std.cm^3 ? Нужно давать определение для несистемных единиц.
4. При анализе спектров люминесценции алмазных игл обсуждаются фоновые повторения линий люминесценции различного происхождения с указанием соответствующих энергий фононов, однако идентификации самих фононов не приводится (рис.3.5, стр. 78,79). Почему?
5. В диссертации не приведена зонная структура алмаза, что затрудняет понимание ряда утверждений. В частности, нигде не указано, что алмаз является непрямозонным полупроводником/диэлектриком. Также, из структуры валентной зоны алмаза (наличие тяжелых и легких дырок) могло бы быть дано объяснение расщепления линий на рис. 4.5 как снятие вырождения в $(\cdot)\Gamma_{25'}$ валентной зоны в результате воздействия электростатических полей или механических напряжений.
6. Не дается объяснение, почему основной ряд линий люминесценции на рис. 3.2 имеет достаточно узкую спектральную ширину (≈ 1 нм), в то время как ширина на полувысоте линии излучения NV^- – центра составляет примерно 30 нм (рис.3.3).
7. Используются разные обозначения одного и того же понятия, и имп/с, и Гц. Как правило, для характеристики интенсивности линий в спектрах, записанных в режиме счета импульсов, используются имп/с.
8. Стр.88. Правильнее использовать цифровая апертура, не апертура.
9. Стр.91-92, рис. 3.11. Почему не представлена временная зависимость затухания для каждой из характерных пространственных областей алмазной иглы с преимущественным наличием того или иного центра?
10. На рис.4.4 нет подписи на горизонтальной шкале.

Заключение

Исходя из объема, количества и качества проведенных исследований, несмотря на перечисленные замечания и недостатки, считаю, что диссертационная работа Малыхина С.А. является законченной квалификационной работой. Представленные результаты являются оригинальными. Уровень работы соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. По результатам диссертации опубликованы 13 статей в рецензируемых научных журналах. Содержание

диссертации соответствует паспорту специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» (по физико-математическим наукам), удовлетворяет критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно п. 3.1 этого Положения. Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Соискатель Малыхин С.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
заведующий отделом технологий и измерений атомного масштаба,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук
Ельцов Константин Николаевич

12.05.2022

Контактные данные:

тел.: +7 499 5038769, e-mail: eltssov@kapella.gpi.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ул. Вавилова, д.38

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики
им. А.М. Прохорова Российской академии наук, отдел технологий и измерений
атомного масштаба Центра естественно-научных исследований

Тел.: +7 (499) 503-8734; e-mail: office@gpi.ru

Подпись сотрудника Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института общей физики

им. А.М. Прохорова

и наук Ельцова К.Н.

удостовер:

ВРИО

зря ИОФ РАН, д.ф.-м.н.

/Глушков В.В./

2.05.2022