

ОТЗЫВ
официального оппонента

на диссертационную работу Мартынова Артёма Константиновича
«Формирование в СВЧ плазме алмазных плёнок и композитов, содержащих оптически активные примеси Si, Ge, Eu»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Диссертационная работа Мартынова Артёма Константиновича «Формирование в СВЧ плазме алмазных плёнок и композитов, содержащих оптически активные примеси Si, Ge, Eu» посвящена исследованиям влияния условий синтеза легированных и композитных алмазных плёнок в СВЧ плазме на их структурные и оптические свойства. Для достижения указанной цели решены следующие задачи: определены оптимальные режимы процесса синтеза легированных кремнием поликристаллических алмазных плёнок (влияние температуры подложки, состава рабочей газовой смеси, давления в реакционной камере и т.д.) для получения интенсивной узкополосной фотолюминесценции SiV-центров на длине волны 738 нм; выращены эпитаксиальные алмазные плёнки, легированные изотопно чистым кремнием (^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si), проведено изучение спектральных свойств полученных в них SiV-центров при комнатной и низкой температурах; определён оптимальный диапазон концентраций GeH_4/CH_4 , для выращивания поликристаллических алмазных плёнок, легированных германием, с интенсивной фотолюминесценцией GeV-центров на длине волны 602 нм; выращены эпитаксиальные монокристаллические алмазные слои, легированные германием, изучены их спектральные характеристики; выращены композиты алмаз-германий, алмаз-EuF₃ и алмаз-NaGdF₄:Eu, изучены их спектральные характеристики.

Актуальность темы исследований связана с активно развивающимися в последние десятилетия газоплазменными технологиями роста алмазов и алмазных структур в СВЧ разряде и с широким фронтом исследований их свойств. Одновременно происходит быстрое увеличение полученных с

помощью этих технологий разнообразных алмазных материалов и такое же быстрое расширение спектра их применений в различных областях науки и техники. В частности, в научной литературе имеются сведения о создании к настоящему времени на основе алмазных материалов таких приборов, как транзисторы, диоды, детекторы рентгеновского и гамма излучений, вариаторы, лазеры, оптоэлектронные коммутаторы, светоизлучающие эмиттеры и фотодетекторы. Выбранная в представленной работе тема исследований является актуальной для создания рабочих элементов оптических и квантовых систем вычислений и обработки информации, а также для совершенствования детекторов электромагнитного излучения в широком спектральном диапазоне.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Определены параметры оптимальных режимов синтеза легированных кремнием поликристаллических алмазных плёнок из газовых смесей метан-водород-силан в СВЧ плазме, обеспечивающие наиболее эффективное формирование оптически активных центров «кремний-вакансия» (SiV-эмиттеров) в алмазе.
2. Получены ансамбли моноизотопных однофотонных SiV-эмиттеров на основе изотопов кремния ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si . Впервые получены спектры поглощения и фотолюминесценции моноизотопных однофотонных ансамблей SiV-эмиттеров на основе изотопов кремния ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si в широком температурном диапазоне от 5К и выше; определены характеристики одиночного SiV-эмиттера - времени затухания люминесценции, предельной скорости излучения I_{s} и мощности насыщения P_{s} .
3. Определены параметры оптимальных режимов синтеза легированных германием поликристаллических алмазных плёнок из газовых смесей метан-водород-герман (GeH_4) в СВЧ плазме, обеспечивающие наиболее эффективное формирование оптически активных центров «германий-вакансия» (GeV-эмиттеров) в алмазе.

4. Получены ансамбли GeV-эмиттеров в алмазных плёнках. Впервые получены спектры поглощения и фотолюминесценции ансамблей GeV-эмиттеров в широком температурном диапазоне от 5К и выше.
5. Определены параметры оптимальных режимов синтеза алмаз-германиевых композитов из газовых смесей метан-водород-герман (GeH_4) в СВЧ плазме, обеспечивающие наиболее эффективное их формирование.
6. Получены микропористые алмазные плёнки из алмаз-германиевых композитных плёнок в процессе их химического травления.
7. Определены параметры оптимальных режимов синтеза алмазных композитов на основе интегрированных в алмазные микрокристаллические плёнки наночастиц EuF_3 и $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}$, обеспечивающие наиболее эффективное формирование оптически активных центров в алмазе.
8. Получены ансамбли EuF_3 и $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}$ -эмиттеров в алмазных плёнках. Получены спектры их фотолюминесценции и рентгенолюминесценции.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Разработаны и реализованы способы выращивания ансамблей SiV-эмиттеров, GeV-эмиттеров и эмиттеров на основе наночастиц EuF_3 и $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}$ в микрокристаллических и эпитаксиальных алмазных плёнках, позволяющие получать стойкие к неблагоприятным условиям (высокие температуры, агрессивные химические и биологические среды, высокие уровни радиации) фото- и рентгенолюминесцирующие материалы. Полученные материалы могут найти применение при создании перспективных элементов оптических и квантовых систем вычислений и обработки информации, а также при создании перспективных детекторов электромагнитного излучения в широком спектральном диапазоне.

2. Разработаны и реализованы способы получения микропористых алмазных плёнок (мембран), способных функционировать в неблагоприятных условиях (высокие температуры, агрессивные химические и биологические среды, высокие уровни радиации).

Методы исследования. Поставленные задачи решались с использованием экспериментальных и теоретических методов исследований. Образцы легированных и композитных алмазных микрокристаллических и эпитаксиальных плёнок выращены в микроволновом плазменном реакторе ARDIS 100. Их изучение проводилось с использованием большого числа современного исследовательского оборудования: спектрометр комбинационного рассеяния света Horiba LabRam HR 800; растровый электронный микроскоп Tescan MIRA 3 с системой рентгенофлуоресцентного микроанализа, ИК-спектрометр с Фурье-преобразованием высокого разрешения Bruker IFS 125 HR с гелиевым криостатом Cryomech PT403 замкнутого цикла, рентгеновский миниспектрометр FSD-10 и др. Расчёты напряжений в выращенных плёнках, расчёты плотностей SiV-эмиттеров и GeV-эмиттеров, характеристик одиночного SiV-эмиттера - времени затухания люминесценции, предельной скорости излучения I_s и мощности насыщения P_s – проводились с использованием проверенных теоретических методов.

Достоверность проведённых в ходе выполнения работы исследований обеспечивается использованием современного технологического и исследовательского оборудования, статистической обработкой результатов измерений, их воспроизводимостью.

Публикации. Основное содержание и результаты диссертационной работы изложены в 6 статьях, 5 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК. Публикации правильно отражают цели и задачи работы.

Диссертация состоит из введения пяти глав, выводов к каждой главе, заключения, списка литературы из 292 наименований, приложения с

описанием программы для расчёта скорости роста плёнок по данным интерферометра. Работа содержит 157 страниц машинописного текста, в том числе 1 таблицу и 78 рисунков.

В главе 1 представлен обзор методов выращивания искусственных алмазов и научно-технических областей их применения. Подробно рассмотрены различные методы получения центров фотоэмиссии в алмазе. Обозначены проблемы в существующих методах их получения и в наличии пробелов в имеющихся к началу работы научных данных о них. В связи с выявленными проблемами сформулированы задачи диссертационной работы.

В главе 2 представлено описание и технические характеристики основного технологического и исследовательского оборудования, используемого для выращивания образцов легированных микрокристаллических и эпитаксиальных алмазных плёнок и алмазных композитов, и их дальнейшего исследования: СВЧ микроволновой плазменный реактор ARDIS 100, спектрометр комбинационного рассеяния света Horiba LabRam HR 800; растровый электронный микроскоп Tescan MIRA 3 с системой рентгенофлуоресцентного микроанализа.

Глава 3 посвящена описанию методов выращивания легированных кремнием микрокристаллические алмазных плёнок на подложках из нитрида алюминия, вольфрама и кремния, а также эпитаксиальных алмазных плёнок на монокристаллических алмазных подложках и последующих их исследований методами сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), атомно-силовой микроскопией (АСМ), спектроскопией комбинационного рассеяния (КР) и фотолюминесценции (ФЛ). В главе 3 определены параметры оптимальных режимов синтеза легированных кремнием поликристаллических алмазных плёнок из газовых смесей метан-водород-силан в СВЧ плазме, обеспечивающие наиболее эффективное формирование оптически активных центров «кремний-вакансия» (SiV-эмиттеров) в алмазе – определено оптимальное соотношение $\text{SiH}_4/\text{CH}_4 = 0,6\%$, определена оптимальная температура подложки в 950°C . Проанализированы причины

снижения интенсивности ФЛ при избыточном легировании кремнием. В этой же главе приведено описание полученных нескольких новых экспериментальных результатов, касающихся влияния на интенсивности линий фотолюминесценции в области 722 и 738 нм величины температуры подложки во время выращивания и наличия в рабочем газе добавок азота или аргона. Например, установлена оптимальная концентрация аргона $\text{Ar}/\text{CH}_4 = 50 \%$, при которой ФЛ на длине волны 738 нм увеличивается в 4 раза. Приведены впервые полученные спектры поглощения и фотолюминесценции моноизотопных однофотонных ансамблей SiV-эмиттеров на основе изотопов кремния ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si в широком температурном диапазоне от 5К и выше и характеристики одиночного SiV-эмиттера - времени затухания люминесценции, предельной скорости излучения I_{s} и мощности насыщения P_{s} .

В главе 4 представлено описание методов выращивания легированных германием микрокристаллические алмазных плёнок на подложках из нитрида алюминия и эпитаксиальных алмазных плёнок на монокристаллических алмазных подложках и последующих их исследований методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), спектроскопией комбинационного рассеяния (КР) и фотолюминесценции (ФЛ). Приведены экспериментально установленные параметры оптимальных режимов синтеза легированных германием поликристаллических алмазных плёнок из газовых смесей метан-водород-герман в СВЧ плазме, обеспечивающие наиболее эффективное формирование оптически активных центров «германий-вакансия» (GeV-эмиттеров) в алмазе. Например, определено оптимальное соотношение $\text{GeH}_4/\text{CH}_4 = 10\%$. В этой же главе приведены впервые полученные спектры фотолюминесценции ансамблей GeV-эмиттеров в алмазе в широком температурном диапазоне от 5К и выше. Также в 4-ой главе представлено описание методов выращивания алмаз-германиевых микрокомпозитов и структуры полученных из алмаз-германиевых

композитных плёнок в процессе их химического травления микропористых алмазных плёнок.

В 5-ой главе представлено описание химических методов получения порошков наночастиц EuF_3 и $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{E}$. Затем, методов выращивания алмазных композитов на основе интегрированных в алмазные микрокристаллические плёнки полученных наночастиц EuF_3 и $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{E}$ на подложках из кремния и последующих их исследований методами сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), спектроскопией комбинационного рассеяния (КР) и фотолюминесценции (ФЛ). Приведены экспериментально установленные параметры оптимальных режимов химического синтеза наночастиц EuF_3 и $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{E}$ и выращивания алмазных композитов на основе интегрированных в алмазные микрокристаллические плёнки полученных наночастиц EuF_3 и $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{E}$ из газовых смесей метан-водород в СВЧ плазме, обеспечивающие максимальную эффективность фотолюминесценции. Приведены экспериментально полученные спектры фотолюминесценции алмазных композитов на основе интегрированных в алмазные микрокристаллические плёнки полученных наночастиц EuF_3 и $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{E}$. Также приведены экспериментально определённые параметры кинетики фотолюминесценции полученных композитов.

В заключении сделаны выводы по результатам диссертационной работы.

В приложении представлена программа для расчёта скорости роста плёнок по данным оптического интерферометра.

В целом полученные в работе экспериментальные результаты поставили ряд новых вопросов, являющихся вызовом для современной теории твёрдого тела и оптики твёрдого тела в части, касающейся описания свойств легированных алмазов и алмазных композитов, а также для теории, описывающей ростовые процессы на границе твёрдое тело - СВЧ плазма газовых смесей. Поиски ответов на них позволят в будущем разработать более детальные микроскопические модели SiV-эмиттеров и GeV-эмиттеров в алмазе, более точно описывающие их свойства, получаемые при различных

условиях роста в СВЧ плазме, и их взаимодействие с падающим ЭМ-излучением.

В качестве замечаний по работе можно отметить следующее:

- 1) Основным очевидным недостатком работы является не одинаковая полнота проведённых исследований для различных типов фотолюминесцирующих эмиттеров в алмазе. Например, полнота исследований GeV-центров в целом значительно уступает полноте исследований SiV-центров. Так отсутствуют не только исследования моноизотопных GeV-центров, также отсутствуют исследования кинетики люминесценции GeV-центров, их спектры поглощения ЭМ излучения. К тому же для всех исследованных в работе типов фотолюминесцирующих центров отсутствуют их спектральные зависимости эффективности возбуждения фотолюминесценции, а также спектральные зависимости эффективности возбуждения рентгеновской ФЛ для алмазных композитов на основе интегрированных в алмазные микрокристаллические плёнки полученных наночастиц EuF₃ и β-NaGdF₄:E. Также представляется логичным провести в будущем измерения времени затухания флуоресценции, предельной скорости излучения Is и мощности насыщения Ps не для одного одиночного SiV-центра в матрице SiV-центров, как это было сделано в работе, а желательно, как минимум для нескольких их десятков с тем, чтобы определить статистическое распределение указанных величин для одиночных SiV-центров в их ансамбле.
- 2) В главе 1 не приведено описание абсолютного приоритета в развитии газофазных методов выращивания SVD-алмазов в пионерских работах Спицина Б.В.

Также нельзя согласиться с утверждением о том, что объектом выполненного исследования является физика конденсированного состояния. В действительности объектом выполненного исследования является узкая проблема физики твёрдого тела, а именно, исследование влияния условий

синтеза алмазных плёнок в СВЧ плазме на их структурные и оптические свойства.

3) В главе 2 не представлено обоснование корректного функционирования программы для расчёта толщины и скорости роста легированных алмазных плёнок – учитывалось ли в программе возможное изменение оптических констант легированных алмазных плёнок, получаемых при разных условиях роста (разные температуры, концентрации легирующих примесей)? Из рисунка 20 видно, что величина периода для пиков, расположенных за пятым (отвечает толщине примерно в 0,67 мкм) заметно уменьшается, что ставит вопрос о корректности измерений толщин, превышающих величину в 0,67 мкм. Также не представляется корректным проведение калибровки «пиromетра ...на нитрид алюминия, кремний и молибден... в индукционной печи на воздухе...». Дело в том, что при нагреве на воздухе у нагретой поверхности имеются значительные воздушные потоки, что препятствует проведению корректных измерений ИК-методами, что не раз было продемонстрировано при съёмках тепловизорами. Корректно проводить калибровку следует в вакуумной камере или печи, оснащённой окном, прозрачным в ИК-диапазоне.

4) В 3-ей главе, посвящённой исследованиям SiV-центров, недостаточно обоснована корректность методики расчёта соотношения $sp2/sp3$ фаз углерода в микрокристаллических алмазных плёнках, как отношения площадей под соответствующими D- и G-линиями. На рисунках 28 и 30 не видно D- и G-пиков, характерных для графита, а наблюдается широкая полоса в диапазоне от 1400 до 1650 см^{-1} , характерная для аморфного углерода. К тому же на рисунке 30 отчётливо видно, что максимум широкой полосы в диапазоне от 1400 до 1650 см^{-1} заметно изменяет своё положение в зависимости от температуры. Это ставит под сомнение корректность расчёта соотношения $sp2/sp3$ фаз углерода в микрокристаллических алмазных плёнка при различных температурах, как отношения площадей под гипотетическими D- и G-линиями.

На странице 68 (рис.33) не проведено исследование по соотнесению яркости ФЛ с типом грани микрокристаллов алмаза. Следовало сделать картографирование граней микрокристаллов алмаза методом дифракции быстрых электронов и затем сопоставить с картой яркости ФЛ. Вместо этого сделан расплывчатый вывод о том, что «Неоднородное распределение фотолюминесценции SiV может быть следствием анизотропии вероятности включения Si на гранях кристаллитов с различной кристаллографической ориентацией. Кроме того, зерна лучшего кристаллического качества могут способствовать более сильному выходу фотолюминесценции из-за меньшего рассеяния и поглощения излучения на дефектах».

Осталась не выясненной причина того, что в соответствии с оценкой автора (стр. 92), лишь малая доля (0,02%) из всего включённого в эпитаксиальный слой алмаза, выращенного на монокристаллическом алмазе, кремния превратилась в SiV-центры. При этом ничего не сообщается, имеются ли пути её увеличения или существует непреодолимый природный барьер? Увеличение этой доли привело бы к соответствующему увеличению эффективности ФЛ.

Не приведено сравнение эффективности люминесценции легированных кремнием алмазных плёнок с применяемыми сейчас в промышленности люминофорами в различных условиях их эксплуатации.

5) В 4-ой главе не обосновано представленное на стр. 116 заключение автора о том, что «Ожидаемая полностью разрешённая тонкая четырехкомпонентная структура БФЛ (GeV-центров) [137,275] не наблюдалась, предположительно, из-за внутренних напряжений в эпитаксиальных плёнках». Возникает вопрос - почему для SiV-центров разрешённая тонкая четырехкомпонентная структура БФЛ наблюдалась, а для GeV-центров нет? Более того, КРС-спектры, полученные автором, показывают меньшие напряжения в алмазных эпитаксиальных плёнках в случае GeV-центров, чем в случае SiV-центров.

Также остался не выясненным вопрос - какова доля из всего германия, включённого в эпитаксиальный слой алмаза, выращенный на монокристаллическом алмазе, превратилась в GeV -центры? Была ли обнаружена матрица GeV -центров и одиночные GeV –центры в ней? Если да, то каковы времена затухания флуоресценции, предельной скорости излучения Is и мощности насыщения Ps для одиночного GeV –центра?

Не приведено сравнение эффективности люминесценции легированных германием алмазных плёнок с применяемыми сейчас в промышленности люминофорами в различных условиях их эксплуатации.

6) В 5-ой главе на стр. 133 не объяснена причина снижения температуры подложек во время синтеза до 750 °С при давлении 45 Торр и мощности 2.75 кВт. По-видимому это сделано для того, чтобы не повреждать наночастицы EuF₃ и β-NaGdF₄:Е.

На стр. 128 не дано объяснение или предположение тому факту, что «интенсивность ФЛ наночастиц EuF₃ (после возрастания при нагреве) сохранилась на высоком уровне (интенсивней ФЛ от SiV центров) даже после охлаждения образца до (исходной) комнатной температуры».

Не приведено сравнение эффективности люминесценции для частиц EuF₃ интегрированных в алмазные плёнки и для частиц интегрированных в керамические плёнки.

Также не приведено сравнение эффективности люминесценции для частиц NaGdF₄:Еу интегрированных в алмазные плёнки и для этих же частиц, интегрированных в керамические плёнки.

7) В работе мало внимания в целом уделено неопределённостям измерений. Экспериментальные кривые не содержат возможной точности измеренных данных.

8) Работа содержит некоторые неточности и ошибки. Так вместо предложения на стр. 114 «Из зерна-треугольника размером 5 мкм, как и из других трёх небольших зон (которые выглядят как тёмные зоны на рис. 58 в), комбинационного сигнала алмаза не наблюдалось» следует писать «Из зерна-

треугольника размером 5 мкм, как и из других трёх небольших зон (которые выглядят как тёмные зоны на рис. 58 в), сигнала комбинационного рассеяния света алмаза не наблюдалось».

На стр. 137 присутствует описка,- вместо «Спектры возбуждения рентгенолюминесценции монохроматизированным излучением ксеноновой лампы... длиной волны 256 нм» следует читать «Спектры возбуждения фотолюминесценции монохроматизированным излучением ксеноновой лампы... длиной волны 256 нм».

Также на рис.76 ошибочно приведены значения квантового выхода ФЛ в области длин волн менее 256 нм, т.е. для длин волн более коротких, чем длина волны возбуждающего света.

К тому же текст насыщен терминами, характерными не для научных публикаций, а для рекламных буклетов – «чрезвычайно гибкий метод», «превосходная теплопроводность и прозрачность алмаза», «рекордно узкая полоса люминесценции», «высочайшая твёрдость», «высочайшая прозрачность», «превосходные электрические свойства» и т.д.

На стр. 9 диссертации в списке тезисов в тезисе №1 не приведён год и место проведения Всероссийской конференции «Импульсная сильноточная и полупроводниковая электроника» и номер страницы, на которой располагаются тезисы автора. То же замечание верно и по отношению к тезисам №№10-12, 14-20.

Несмотря на сделанные замечания, в целом диссертационная работа Мартьянова Артёма Константиновича «Формирование в СВЧ плазме алмазных плёнок и композитов, содержащих оптически активные примеси Si, Ge, Eu», представляет собою завершенное научное исследование по одной из важнейших научно-технических проблем получения новых материалов, открывающих путь для создания элементов оптических и квантовых вычислителей (компьютеров). Тема работы актуальна, научные положения диссертационной работы достаточно обоснованы, выбранные методы исследований и применяемые средства измерений соответствуют изучаемым

явлениям. Новизна результатов работы не вызывает сомнений, выводы диссертационной работы основательно обоснованы. Публикации, приведённые в списке литературы, правильно отражают результаты исследований и выводы диссертационной работы.

Таким образом, диссертация Мартынова Артёма Константиновича «Формирование в СВЧ плазме алмазных плёнок и композитов, содержащих оптически активные примеси Si, Ge, Eu», соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней (п.9), утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Ведущий научный сотрудник, к.ф.-м.н.
Адрес: Онежская ул., д. 8, Москва, Россия, 125438
Тел.: (495) 456-64-12, доб. 7-68

С.К. Сигалаев
05.12.2019

Подпись Сигалаева С.К. заверяю

Начальник отдела кадров ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»



В.И. Васильев