

ОТЗЫВ

официального оппонента Константиновой Елизаветы Александровны на диссертацию Ченцова Семена Игоревича «Спектроскопия отдельных дефектов в полупроводниковых соединениях A_2B_6 и гетероструктурах на их основе», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация Ченцова С. И. относится к области физики конденсированного состояния вещества и посвящена поиску условий для наблюдения и анализу основных свойств одиночных (квантовых) излучателей, формируемых протяжёнными дефектами в широкозонных полупроводниках A_2B_6 .

Механизмы релаксации носителей заряда и формирования электронного спектра в полупроводниковых материалах, содержащих протяжённые дефекты, играют решающее значение для целого ряда коммерчески востребованных технологий, в том числе, связанных с солнечной энергетикой и изготовлением фотодетекторов различного типа. Поэтому в настоящее время активно обсуждается влияние наиболее распространённых типов протяжённых дефектов, таких как дислокации, границы зерен и дефекты упаковки на электронно-дырочную систему объёмных полупроводников и полупроводниковых гетероструктур. Результаты расчетов "из первых принципов" позволяют утверждать, что при наличии оборванных связей, электронные свойства и внутренняя структура протяжённых дефектов, могут радикально зависеть от их взаимодействия с примесями и собственными точечными дефектами. В ряде случаев данное взаимодействие приводит к сложным процессам, которые определяют свойства материалов. Для последовательного анализа электронных свойств протяжённых дефектов необходимы эксперименты, которые позволили бы отдельно анализировать физические процессы, происходящие в ядре одиночной дислокации и в ее примесно-дефектном окружении. Так как для ряда материалов дислокации формируют достаточно интенсивные линии излучения, подобные эксперименты могут быть основаны на выделении и анализе изолированных (квантовых) излучателей, сформированных ядром протяжённого дефекта. В настоящей работе подобный подход успешно реализован для исследования дислокаций в полупроводниковых соединениях A_2B_6 .

Представленная диссертация Ченцова С.И. состоит из введения, пяти глав, заключения, изложена на 111 страницах, содержит 45 рисунков и 2 таблицы, а также 106 источников в списке литературы.

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

В первой главе проводится литературный обзор, посвящённый оптическим свойствам полупроводниковых материалов с прямым краем собственного поглощения. Описаны свойства свободных и связанных на примесях экситонов, переходов зона-примесь, а также охарактеризована люминесценция протяжённых дефектов. Кратко охарактеризована разрешающая способность метода микрофотолюминесценции. Приведена основная информация о влиянии фононов на процессы излучательной рекомбинации, в том числе описано применение модели Хуанга-Рис и случаи, когда данная теория неприменима. Охарактеризованы основные виды дислокаций в ГЦК полупроводниках A_2B_6 на основе CdTe, приводится информация о структурных свойствах частичных и полных дислокаций в объёмных полупроводниках.

Вторая глава посвящена описанию установки по низкотемпературной микрофотолюминесценции. Приведена схема эксперимента. Также, проведено последовательное описание свойств материалов, отобранных для измерений. Указаны структурные и ростовые свойства исследуемых в работе образцов: CdZnTe, CdTe/Si и CdTe/GaAs и ZnSe/ZnMgSSe/GaAs.

В третьей главе приведены результаты экспериментов по измерению спектров низкотемпературной микрофотолюминесценции твёрдых растворов CdZnTe и плёнок CdTe/Si и CdTe/GaAs. В области дислокационного излучения CdZnTe были обнаружены изолированные излучатели двух типов. Излучатели первого и второго типа обладали такими свойствами как узкая полуширина линии, спектральное положение, слабая связь с кристаллической решёткой, позволяющими связать их с излучением одиночных дислокаций. Излучатели второго типа демонстрировали также спектральные биения порядка несколько мэВ на временах порядка нескольких минут. Также изолированные излучатели, связанные с дислокациями, были обнаружены и в спектрах микрофотолюминесценции изолированных плёнок CdTe/Si и CdTe/GaAs. С помощью анализа поляризационных и пространственных свойств излучателей было показано, что для CdTe/Si одиночные излучатели связаны с люминесценцией 90° частичных дислокаций Шокли, имеющих, ориентацию вдоль выделенного направления $[1\ 1\ 0]$. Изолированные излучатели в CdTe/GaAs определялись 90° частичными дислокациями Шокли, не имеющими, в отличие от случая CdTe/Si, выделенного направления распространения.

В четвёртой главе обсуждаются признаки фазового перехода «экситонные состояния – электрон-дырочная плазма», наблюдаемые в спектрах микрофотолюминесценции плёнок CdTe с увеличением плотности мощности накачки. При малых плотностях мощности возбуждения дислокационные полосы люминесценции в CdTe/GaAs обнаруживает тонкую структуру, состоящую из узких пиков. Экситонная природа пиков подтверждается близкой к квадратичной зависимостью их интенсивности от плотности мощности возбуждения. Исчезновение пиков, наблюдаемое при больших плотностях возбуждения, указывает на перестройку электронно-дырочной системы дислокационного ядра. Кроме того, приводятся результаты экспериментов по влиянию лазерного отжига на свойства изолированных излучателей, связанных с дислокациями. Показано, что, выбрав мощность лазерного излучения достаточно малой, чтобы не воздействовать на кристаллическую решётку, можно пронаблюдать изменение спектров изолированных дислокационных излучателей, связанное с перестроением картины связей в ядре частичной дислокации.

Пятая глава посвящена обнаружению изолированных излучателей в спектрах микрофотолюминесценции квантовой ямы на основе ZnSe. Во-первых, для квантовой ямы ZnSe/ZnMgSSe были обнаружены изолированные излучатели, связанные с протяжёнными дефектами, которые демонстрируют эффект спектральных биений. Во-вторых, в спектрах микрофотолюминесценции ZnSe были найдены спектральные особенности, связанные с одиночными донорно-акцепторными парами. Данные излучатели также демонстрировали эффект спектральных биений. Данное свойство было объяснено на основании простой модели системы, имеющей значительный дипольный момент в основном состоянии, взаимодействие которого с ближайшим окружением обеспечивает флуктуирующую поправку к энергии системы. С помощью анализа спектров микрофотолюминесценции одиночных донорно-акцепторных пар было продемонстрировано определение частот фононов для одиночных акцепторов с различной энергией активации.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Основные результаты диссертации Ченцова С. И. являются оригинальными и актуальными. Представленный в диссертационной работе бесконтактный метод исследований применим для визуализации дефектной структуры образцов и описания электронного спектра отдельных протяжённых дефектов в полупроводниках группы A_2B_6 , что можно использовать при разработке детекторов среднего инфракрасного диапазона. Основные результаты диссертации опубликованы автором в 8 статьях Web of Science. Работа прошла апробацию на 5 международных и российских конференциях.

Представленная работа Ченцова С.И. представляет собой решение важной проблемы определения электронного спектра протяжённых дефектов в полупроводниковых материалах при помощи микрофотолуминесценции. Работа носит законченный, фундаментальный характер, а её результаты не вызывают сомнений с точки зрения научной новизны, значимости и обоснованности положений, выносимых на защиту.

Несмотря на общую положительную оценку работы, имеется ряд замечаний:

1. Главу 4 не следовало выделять в отдельную главу ввиду ее малости (5 страниц) и тесной логической связи с результатами главы 3.

2. Было бы интересно исследовать влияние плотности мощности накачки на люминесцентные свойства твердых растворов $CdZnTe$ и квантовых ям $ZnSe/ZnMgSSe/GaAs$.

3. Фазовый переход «экситонные состояния – электрон-дырочная плазма», наблюдаемый в спектрах микрофотолуминесценции плёнок $CdTe$ с увеличением плотности мощности накачки, следовало бы обсудить более детально.

Перечисленные замечания не снижают общую высокую оценку работы. Содержание работы соответствует специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния». Автореферат отражает содержание работы, список цитируемой литературы соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа Ченцова С.И. «Спектроскопия отдельных дефектов в полупроводниковых соединениях A_2B_6 и гетероструктурах на их основе» удовлетворяет всем требованиям к кандидатским диссертациям, установленным Положением о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а автор работы, Ченцов Семён Игоревич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

профессор кафедры Общей физики и
молекулярной электроники
Московского государственного
университета им. М. В. Ломоносова
доктор физико-математических наук,
доцент

Конст
Константинова Елизавета Александровна

09 ноября 2021 г.

Адрес организации: 119991, Москва, ул. Ленинские Горы, 1, стр. 2, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Физический факультет

Тел.: +7 (495) 939-31-60, e-mail: info@physics.msu.ru

Подпись Константиновой Е.А.

Удостоверяю:



Е.А. Константинова
декан Физического факультета МГУ,
профессор Сысов Н.Н. *10.11* 2021 г.

Список основных работ по теме защищаемой диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15)

1. Krivetskiy Valeriy, Garshev Alexey, Marikutsa Artem, Ivanov Vladimir, Krotova Alina, Filatova Darya, Konstantinova Elizaveta, Naberezhnyi Daniil, Khmelevsky Nikolay, Kots Pavel, Smirnov Andrey, Rumyantseva Marina, Gaskov Alexander. Enhancement of Lewis acidity of Cr-doped nanocrystalline SnO₂ and its effect on surface NH₃ oxidation and the sensory detection pattern. *Chemphyschem*, v.20, № 15, p. 1985-1996 (2019).

<https://doi.org/10.1002/cphc.201900192>

SJR 2019: 1.01 Q1

2. Konstantinova Elizaveta A., Minnekhanov Anton A., Kokorin Alexander I., Sviridova Tatyana V., Sviridov Dmitry V. Determination of the Energy Levels of Paramagnetic Centers in the Band Gap of Nanostructured Oxide Semiconductors Using EPR Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, № 18, p.10248-10254 (2018)

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01621>

SJR 2019: 1.48 Q1

3. Elizaveta Konstantinova, Anton Minnekhanov, Artemii Beltiukov, Vladimir Ivanov, Andrew James Sutherland, Olga Boytsova. Unveiling point defects in titania mesocrystals: a combined EPR and XPS study. *New Journal of Chemistry*, v. 42, p.15184 - 15189 (2018).

<https://doi.org/10.1039/C8NJ03196G>

SJR 2019: 0.71 Q1

4. Daniil Naberezhnyi, Marina Rumyantseva, Darya Filatova, Maria Batuk, Joke Hadermann, Alexander Baranchikov, Nikolay Khmelevsky, Anatoly Aksenenko, Elizaveta Konstantinova, Alexander Gaskov. Effects of Ag Additive in Low Temperature CO Detection with In₂O₃ Based Gas Sensors. *Nanomaterials*, v.8, №10, p.801-816 (2018).

<https://doi.org/10.3390/nano8100801>

SJR 2019: 0.86 Q1

5. Jiwei Ma, Wei Li, Nikolay T. Le, Jesús A. Díaz-Real, Monique Body, Christophe Legein, Jolanta Światowska, Arnaud Demortière, Olaf J. Borkiewicz, Elizaveta A. Konstantinova, Alexander I. Kokorin, Nicolas Alonso-Vante, Christel Laberty-Robert, Damien Dambournet. Red-Shifted Absorptions of Cation-Defective and Surface-Functionalized Anatase with Enhanced Photoelectrochemical Properties. *ACS Omega*, v.4, № 6, p. 10929-10938 (2019).

Q1 <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01219>

6. S.A.Vladimirova, K.Ya.Prikhodko, M.N.Rumyantseva, E.A.Konstantinova, A.S.Chizhov, A.M.Gaskov. Nanocrystalline complex oxides NixCo_{3-x}O₄: Cations distribution impact on electrical and gas sensor behavior. *Journal of Alloys and Compounds*. 828:154420, 2020.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154420>

SJR 2019: 1.055 Q1

7. A. Nasriddinov, M. Rumyantseva, E. Konstantinova, A. Marikutsa, S. Tokarev, P. Yaltseva, O. Fedorova, A. Gaskov. Effect of Humidity on Light-Activated NO and NO₂ Gas Sensing by Hybrid Materials. *Nanomaterials*. 10: 915, 2020.

<https://doi.org/10.3390/nano10050915>

SJR 2019: 0.86 Q1

8. A. Logvinovich, T. Sviridova, E. Konstantinova, A. Kokorin, D. Sviridov Solvothermally-derived MoO₃-benzotriazole hybrid structures for nanocontainer depot systems. *New Journal of Chemistry*. 44: 11131, 2020.

<https://doi.org/10.1039/D0NJ02326D>

SJR 2019: 0.71 Q1

9. Konstantinova E.A., Minnekhanov A.A., Trusov G.V., Kytin V.G. Titania-based nanoheterostructured microspheres for prolonged visible-light-driven photocatalysis. *Nanotechnology*, v. 31, p.345207, 2020.

<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab91f1>

SJR 2019: 1.03 Q1

10. Vladimir V. Shilovskikh, Alexandra A. Timralieva, Pavel V. Nesterov, Alexander S. Novikov, Petr A. Sitnikov, Elizaveta A. Konstantinova, Alexander I. Kokorin, Ekaterina V. Skorb. Melamine-barbiturate supramolecular assembly as pH-dependent radical trap material. *Chemistry - A European Journal*, v.26, p.1 – 9, 2020.

<https://doi.org/10.1002/chem.202002947>

SJR 2019: 1.68 Q1

11. K. Vasić, Ž. Knez, E. Konstantinova, A. Kokorin, S. Gyergyek, M. Leitgeb. Structural and magnetic characteristics of carboxymethyl dextran coated magnetic nanoparticles: from characterization to immobilization application. *Reactive and Functional Polymers*, v. 148, p. 104481-1-104481-13 (2020).

Q1

12. A. Logvinovich, T. Sviridova, E. Konstantinova, A. Kokorin, D. Sviridov Solvothermally-derived MoO₃-benzotriazole hybrid structures for nanocontainer depot systems. *New Journal of Chemistry*, v. 44, p. 1131-11136, (2020).

Q1 <https://doi.org/10.1039/D0NJ02326D>

13. A. Ulyankina, T. Molodtsova, M. Gorshenkov, I. Leontyev, D. Zhigunov, E. Konstantinova, T. Lastovina, J. Tolasz, J. Henych, N. Licciardello, G. Cuniberti, N. Smirnova. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin in water at nano-ZnO prepared by pulse alternating current electrochemical synthesis. *Journal of Water Process Engineering*, 2020.

Q1 <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101809>

14. Kelbysheva Elena S., Telegina Lyudmila N., Strelkova Tatyana V., Ezernitskaya Mariam G., Smol'yakov Aleksander F., Borisov Yurii A., Lokshin Boris V., Konstantinova Elizaveta A., Gromov Oleg I, Kokorin Alexander I., Loim, Nikolay M. Thioureido Cymantrene Derivatives: Synthesis and Photochromic Properties. *Organometallics*, v. 38, № 10, p. 2288-2297 (2019).

Q1

15. A.I. Kokorin, A.N. Streletskii, I.V. Kolbanev, A.B. Borunova, Y. N. Degtyarev, A.V. Leonov, D.G. Permenov, E.A. Konstantinova. Influence of Aluminum Addition on the Structure and Feathers of V₂O₅ Oxide Prepared by Mechanochemical Activation. *J. Phys. Chem. C*, v.123, (2019).

Q1 <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05325>