

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию  
Елисеева Ильи Александровича

**«Комбинационное рассеяние света и фотолюминесценция в  
двумерных и квазидвумерных структурах графена, дисульфида молибдена и нитридов  
металлов третьей группы»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук  
по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния**

Тема диссертации связана с научной задачей исследования динамики кристаллической решетки и особенностей электронной подсистемы ряда перспективных материалов – графена, моно- и бислоев дисульфида молибдена ( $\text{MoS}_2$ ) и сверхрешеток GaN/AlN) методами оптической спектроскопии, а также создания по результатам исследования новых методик оптической диагностики таких объектов.

Исследования графена, полученного методом сублимации карбида кремния, крайне важны ввиду того, что такая технология роста позволяет получать высококачественные пленки графена на изолирующих подложках, которые пригодны для применения в нанoeлектронике.

Дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) в настоящий момент являются одним из наиболее активно изучаемых классов двумерных материалов. В отличие от графена, они имеют ненулевую запрещенную зону, при этом ширина и тип нижнего оптического перехода (прямозонный или непрямозонный) изменяются с изменением числа монослоев в кристалле ДПМ. Так,  $\text{MoS}_2$  монослойной толщины является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны порядка 2 эВ. Прямозонный характер оптического перехода обуславливает высокий коэффициент поглощения и эффективную генерацию электронно-дырочных пар при фотовозбуждении, что делает монослой  $\text{MoS}_2$  перспективным для оптоэлектронных приложений. Кроме этого, монослой  $\text{MoS}_2$  является первым материалом класса ДПМ, в котором наблюдалась яркая фотолюминесценция.

Сверхрешетки на основе нитридов металлов III группы со слоями монослойных толщин представляют собой еще один класс материалов, активно применяемых как в экспериментальных, так и в промышленных образцах современных электронных и оптоэлектронных приборов. Информация о фундаментальных оптических и структурных характеристиках вышеперечисленных материалов крайне необходима для создания на их основе электронных и оптоэлектронных приборов нового поколения. Таким образом, **актуальность** выбранной темы исследований не вызывает сомнений.

Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения. Список работ автора, отобранных для данной диссертационной работы, содержит 11 статей в рецензируемых журналах.

Во **введении** продемонстрирована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, основные положения, выносимые на защиту, отражен личный вклад соискателя. Перечислены конференции и семинары, на которых соискателем были доложены представленные в работе результаты.

**Первая глава** посвящена описанию методов формирования двумерных и квазидвумерных структур, а также основных экспериментальных методик, использованных для их исследования: спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ) с временным разрешением. Кроме этого, приведено описание программного обеспечения, разработанного для обработки больших спектральных массивов, полученных при картировании параметров исследуемых образцов.

Во **второй главе** приводятся результаты комплексных исследований монослойного графена, полученного методом термодеструкции Si-границ подложек 4H- и 6H-SiC, а также структур на основе системы графен/SiC и буферный слой углерода/SiC, интеркалированных атомами различных материалов.

Исследования графена, выращенного методом термодеструкции SiC, производились с

использованием большого набора взаимодополняющих методик, включающих в себя не только спектроскопию КРС, но и поверхностно-чувствительные методики (ДМЭ, РФЭС, ФЭСУР, NEXAFS), а также методы атомно-силовой и кельвин-зондовой микроскопии. Данные всех использованных методик подтверждают выводы, сделанные на основе анализа данных КРС, о высоком структурном совершенстве и монослойной природе исследованных в данной работе графеновых пленок, выращенных на SiC.

На основе исследований образцов монослойного графена, выращенного на SiC, была модифицирована методика оценки концентрации электронов и величины деформации в графене с использованием данных о положении линий  $2D$  и  $G$  в спектрах КРС. Анализ данных о концентрации носителей, полученных с помощью ФЭСУР и измерений эффекта Холла, совместно с анализом больших массивов спектров КРС, полученных на тех же образцах, позволил продемонстрировать, что для правильной оценки концентрации носителей заряда и величины двуслойной деформации необходимо учитывать величину скорости Ферми электронов в слое графена, которая влияет на положение линии  $2D$  в спектрах КРС. В свою очередь, скорость Ферми зависит от диэлектрической проницаемости подложки, на которой находится графен, что указывает на необходимость учета влияния подложки не только в случае графена на подложке SiC, но и графена на любой другой подложке.

Представленные в последнем разделе главы результаты исследования интеркалированных структур с использованием спектроскопии КРС демонстрируют изменение структурных характеристик графена и буферного слоя углерода после интеркаляции, содержат новые данные как о расположении интеркалированных атомов относительно графена, буферного слоя и подложки, так и о концентрации и типе дефектов, возникающих при интеркаляции систем графен/SiC и буферный слой/SiC атомами Co, Si, Fe и Mn. Продемонстрировано, что исследованные структуры перспективны для использования в электронике и спинтронике.

В **третьей главе** представлены результаты исследования тонкой структуры экситонных состояний в моно- и бислойном MoS<sub>2</sub>. Дисульфид молибдена представляет интерес с точки зрения подобных исследований, так как в нем могут сосуществовать разрешенные и запрещенные как по спину, так и по импульсу состояния. В диссертации исследуется проблема влияния деформации как на взаимное расположение светлых и темных состояний, соответствующих одному и тому же переходу, так и на взаимное расположение максимумов и минимумов электронных зон. Согласно представленным в обзоре литературы результатам теоретических расчетов и экспериментов, возникновение деформации может приводить к превращению монослойного MoS<sub>2</sub> из прямозонного в непрямозонный полупроводник.

В качестве объектов исследования автором были выбраны структуры на основе монослойного и бислойного MoS<sub>2</sub> на планарных подложках SiO<sub>2</sub>/Si и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а также на профилированных подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Данные спектроскопии КРС, представленные в работе, демонстрируют высокое структурное совершенство исследованных чешуек MoS<sub>2</sub> и дают однозначную информацию об их толщине. Использование в качестве подложки профилированного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дало возможность приложить деформацию сжатия к слоям MoS<sub>2</sub> и впервые проследить ее влияние на взаимное расположение темных и светлых экситонных состояний. Для оценки величины деформации в MoS<sub>2</sub> на различных подложках в работе использованы данные спектроскопии КРС.

В качестве экспериментальной методики для анализа тонкой структуры экситонных состояний автором была выбрана методика спектроскопии ФЛ с временным разрешением (TRPL). Ее преимуществом является возможность разделения вкладов в общую интенсивность отдельных быстро и медленно затухающих состояний, спектральное расстояние между которыми существенно меньше ширины линии ФЛ. Использование большой скважности между импульсами возбуждающего лазера (несколько десятков наносекунд) позволило анализировать не только вклад темных состояний прямого экситона, но и вклад запрещенных по импульсу состояний. В результате анализа температурных

зависимостей компонент затухания ФЛ было продемонстрировано, что в случае монослойного  $\text{MoS}_2$  наиболее низкоэнергетическим состоянием является светлое, а приложение деформации сжатия вызывает рост величины расщепления. Кроме того, деформация сжатия приводит к появлению компоненты с характерным временем затухания 3–5 нс, которая может быть связана с излучением непрямозонного экситона, появление которого было предсказано теоретически. В случае бислоя деформация сжатия в плоскости слоя вызывает появление расщепления экситонных состояний, при этом нижнее состояние прямого экситонного перехода оказывается светлым, а непрямого – темным.

Для анализа температурных зависимостей автором была использована простая трехуровневая модель. В заключении главы представлено описание более сложной пятиуровневой модели, построенной с учетом сосуществования прямозонного и непрямозонного экситонных состояний. Данная модель уже успешно применялась для моделирования температурных зависимостей интенсивности ФЛ, а получение информации о характерных временах затухания позволит модифицировать ее для описания температурных зависимостей времен затухания компонент ФЛ.

**Четвертая глава** посвящена экспериментальным и теоретическим исследованиям, направленным на установление природы "бозонного" пика в спектрах КРС короткопериодных сверхрешеток GaN/AlN и твердых растворов AlGaN, выращенных в условиях обогащения Ga.

Результаты, изложенные в этой главе, являются важной частью комплексных исследований, направленных на достижение атомарно-гладкой и однородной морфологии поверхности слоев, а также предельно резких интерфейсов в гетероструктурах на основе широкозонных полупроводниковых соединений (Al,Ga)N, выращенных методом термомодулированной молекулярно-пучковой эпитаксии.

Анализ температурных зависимостей стоксовой и антистоксовой компонент спектра КРС, а также результаты теоретико-группового анализа и моделирования однозначно демонстрируют, что "бозонный" пик связан с колебаниями, локализованными на кластерах Ga в толще структур GaN/AlN и AlGaN. Анализ параметров пика позволил оценить средний размер кластеров, который составил порядка 1 нм.

По результатам исследований была выполнена оптимизация технологических параметров формирования структурно-совершенных CP GaN/AlN с периодами в несколько монослоев. Полученные результаты открывают новые возможности для структурной диагностики с помощью спектроскопии КРС гетероструктур, сформированных на основе соединений (Al,Ga)N, выращенных в Ga-обогащенных условиях.

В **заключении** приведены основные результаты работы и список публикаций соискателя по ее теме в солидных научных журналах.

Достоинством работы является широкий спектр использованных в работе экспериментальных (оптических, поверхностно-чувствительных, электрофизических и др.) и теоретических методов исследования, а также наличие согласия между данными, полученными различными методами. Использование большого количества инструментов исследования позволило автору получить достоверную информацию об электронных, структурных и колебательных свойствах исследуемых материалов и разработать на основе проведенных фундаментальных исследований новые методики их диагностики.

Среди полученных **новых** научных результатов хочется выделить следующие:

1. Впервые на примере графена, выращенного на подложках SiC, была продемонстрирована необходимость учета скорости Ферми электронов в исследуемом графеновом слое для получения корректной оценки концентрации носителей и величины деформации на основе данных спектроскопии КРС.

2. С помощью анализа данных температурных зависимостей TRPL были впервые получены экспериментальные данные о модификации тонкой структуры экситонных состояний в моно- и бислойном  $\text{MoS}_2$  при возникновении деформации сжатия.
3. С использованием совокупности экспериментальных данных и результатов моделирования было впервые показано, что происхождение “бозонного” пика в спектрах КРС структур на основе нитридов металлов III группы, выращенных в условиях обогащения Ga, связано с наличием наноразмерных кластеров металлического Ga.

**Практическая значимость** выполненных исследований обусловлена важностью полученных результатов для совершенствования технологии получения высококачественных структур для оптоэлектронных и электронных устройств широкого профиля.

Данные о качестве и однородности структурных и электронных характеристик графена на SiC, полученные с использованием спектроскопии КРС, способствовали оптимизации технологии роста монослойного графена на Si-границе полуизолирующих подложек SiC.

Информация о тонкой структуре экситонных состояний в  $\text{MoS}_2$ , а также о влиянии на нее деформации, крайне важна для его применения в оптоэлектронике, так как расположение темного экситонного состояния ниже по энергии, чем светлое, кардинальным образом снижает эффективность ФЛ. Полученные в рецензируемой работе результаты указывают на необходимость учета влияния деформации для получения желаемых оптических свойств структур на основе монослойного и бислойного  $\text{MoS}_2$ .

Продемонстрированы возможности спектроскопии КРС как эффективной диагностической методики определения наличия кластеров избыточного Ga, возникающих в процессе роста короткопериодных CP GaN/AlN и эпитаксиальных слоев AlGaIn в Ga-обогащенных условиях.

Таким образом, рецензируемая диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование. Новизна и оригинальность представленных результатов, а также их практическая значимость убедительно продемонстрированы в тексте диссертации и автореферата. Об апробации работы свидетельствует публикация результатов в высокорейтинговых российских и международных журналах и участие автора в российских и международных конференциях.

При чтении текста работы возникли следующие **замечания**:

1. В главе 2 рассматривается влияние диэлектрической проницаемости подложки на положение линии 2D спектра КРС лежащего на ней графена, обусловленное изменением скорости Ферми электронов. В работе данный эффект продемонстрирован на примере подложки SiC. Было бы интересно экспериментально и теоретически оценить влияние на спектры КРС графена других подложек с различными показателями диэлектрической проницаемости.

2. Фундаментальные результаты главы 3, касающиеся влияния деформации на тонкую структуру экситонного спектра монослоев и бислоев  $\text{MoS}_2$ , выглядели бы более законченными при «освоении» диапазона растягивающих деформаций. Учитывая сложность экспериментов для реализации чистого двухосного растяжения, а не изгиба, как принято в ряде статей, это замечание носит характер рекомендации на будущее.

3. На стр. 76 диссертации идет речь об интеркаляции Mn (марганца) в слои графена. Однако, в тексте написано “магния”. Очевидно, что это – опечатка.

Сделанные замечания ни в коей мере не уменьшают общую ценность работы и достоверность приводимых в ней результатов. Диссертация Елисеева И.А. написана грамотным литературным русским языком. Решения задач описаны информативно и лаконично, с привлечением данных различных экспериментальных методик. Из приведенного анализа работы следует, что диссертация Елисеева И. А. имеет большое научное и прикладное значение, является оригинальной, и содержит новые результаты, **достоверность** которых определяется большим набором используемых экспериментальных методик и наличием согласия между экспериментальными данными и результатами

теоретического анализа. Название и содержание диссертации соответствует паспорту специальности. Автореферат правильно передает содержание диссертации. Таким образом, диссертационная работа Елисеева И. А. отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 “Физика конденсированного состояния” согласно Положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, а ее автор, И. А. Елисеев, безусловно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук.

Официальный оппонент:

кандидат физико-математических наук по специальности 01.04.05- “оптика”, доцент,  
зав. лаб. Спектроскопии наноматериалов  
Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН (ИОФ РАН)

«12» сентября 2022 г.

Образцова Е.Д

119991, Москва, ул. Вавилова, 38

Тел. +7 (906) 097-33-31, e-mail: elobr@kapella.gpi.ru

Подпись Е.Д. Образцовой заверяю

ПОДПИСЬ  
ЗАВЕРЯЮ  
Образцовой Е.Д.  
СЕКРЕТАРЯ ИОФ РАН  
Глушков В.В.