

## ИЗВЕСТНЫЙ УЧЕНЫЙ-ФИЗИК И ОРГАНИЗАТОР НАУКИ

**С. И. Клокишнер**

*Институт прикладной физики,  
г. Кишинев, MD-2028, Молдова, e-mail: [klokishner@yahoo.com](mailto:klokishner@yahoo.com)*

Талантливому ученому, доктору хабилитат физических наук, профессору, заведующему лабораторией физики полупроводниковых соединений им. С. Радауцана Института прикладной физики академику Леониду Леонидовичу Кулюку 11 августа исполняется 70 лет.

Леонид Леонидович родился в Молдове, в селе Дрэгэнешть Сынжерейского района. В 1967 г. окончил с золотой медалью кишиневскую среднюю школу № 1, а в 1972 г. завершил обучение в Кишиневском политехническом институте по специальности «Электронная техника», затем поступил в аспирантуру МГУ им. М. Ломоносова. Учебу в аспирантуре совмещал с работой в должности младшего научного сотрудника физического факультета МГУ. В 1976 г. после окончания аспирантуры успешно защитил в этом же вузе кандидатскую диссертацию по специальности 01.04.03 «Радиофизика», включая квантовую. В 1990 г. стал доктором физико-математических наук. Научное звание профессора получил в 1993 г. Признанием научных заслуг профессора Л.Л. Кулюка и его большой и плодотворной работы по подготовке научных кадров стало его избрание в 2007 г. членом-корреспондентом АН Молдовы, а затем в 2012 г. – академиком.

Научная биография юбиляра неразрывно связана с Институтом прикладной физики АНМ, в котором он прошел путь от младшего научного сотрудника (1975–1979) до директора института (1997–2001, 2005–2015). Перерывы в его работе в Институте прикладной физики (ИПФ) были связаны с выполнением им функций заместителя главного научного секретаря АНМ (1992–1994), начальника научно-организационного отдела АНМ и с избранием депутатом Парламента Республики Молдова (2001–2005). В эти годы академик Л.Л. Кулюк ни на минуту не прерывал связи с институтом, активно участвуя в его

научной и общественной жизни, руководил своими сотрудниками и аспирантами. Стиль руководства Леонида Леонидовича всегда был и остается абсолютно демократичным, независимо от должности, которую он занимает.

Свою успешную и плодотворную научную работу академик Л.Л. Кулюк постоянно сочетает с подготовкой кадров. В течение продолжительного времени он возглавляет специализированный научный совет ДН 02-01.04.10 (Физика и инженерия полупроводников) при нашем институте. Под руководством академика Л.Л. Кулюка было защищено 10 кандидатских диссертаций по этой специальности. Хочется особо отметить его отношение к своим аспирантам и сотрудникам. Наряду с научным руководством и помощью на каждом этапе исследований он нередко участвует и в решении проблем, возникающих у его коллег и далеко не всегда связанных с темой исследований и самой научной работой. Это правило распространяется и на всех остальных сотрудников института, друзей и просто знакомых. Дверь его кабинета открыта для всех и в любое время. Примечательным является и тот факт, что всем своим молодым ученикам, успешно защитившим диссертацию, он помог продолжить дальнейшие исследования в ведущих центрах Европы и Азии, совершенно не задумываясь о том, сколько времени им было потрачено на их подготовку и что ему лично нужны квалифицированные сотрудники. Огромное влияние на учеников академика Л.Л. Кулюка и сотрудников института оказывает его стиль научного мышления, демократичность в обсуждении научных и жизненных проблем. Интеллигентность в высоком понимании этого слова, доброжелательность, умение руководить сотрудниками мягко и без нажима и желание помочь в любом вопросе – отличительные черты Леонида Леонидовича. В науке, как и в жизни,

академик Л.Л. Кулюк абсолютно бескорыстен. Вместе с тем, когда нужно проявить твердость и принципиальность, он ведет себя согласно самым высоким человеческим стандартам, не задумываясь о последствиях. Велика и неоценима его заслуга в бескомпромиссной работе экспертной комиссии по физике Национального агентства по обеспечению качества в образовании и исследованиях (ANACEC). Без преувеличения можно сказать, что академик Л.Л. Кулюк на самом деле является одним из гарантов честности, справедливости и порядочности не только в научном, но и в гражданском сообществе нашей страны.

Научные интересы академика Л.Л. Кулюка охватывают широкий круг проблем физики полупроводников и твердого тела. Ему принадлежит более 300 научных работ, среди которых 112 статей индексированы международной базой данных Web of Science. Статьи юбиляра опубликованы в журналах *Physical Review*, *Journ. Appl. Phys.*, *Solid State Commun.*, *Appl. Phys. Letters*, *Surface Science*, *Nano Letters*, *Optics Express*, *Journ. Optical Society of America*, *Journ. Chemical Physics*, *Small*, etc. Для него характерны тонкая физическая интуиция и глубокое понимание процессов, происходящих в исследуемых системах.

Первые работы юбиляра, выполненные в ИПФ, были посвящены исследованию процессов излучательной рекомбинации в полупроводниковых соединениях группы  $A_3^2B_2^5$ , а именно в монокристаллах фосфида кадмия  $Cd_3P_2$  и твердых растворах  $Cd_3(As_xP_{1-x})_2$ , имеющих относительно узкую запрещенную энергетическую зону и представляющих интерес в качестве материалов для устройств инфракрасного диапазона. Эти работы проводились в рамках тематики исследовательской группы Э.К. Арушанова в лаборатории полупроводниковых соединений ИПФ под руководством академика С.И. Радауцана. Исследования структуры спектра позволили определить природу наблюдаемых полос фотолуминесценции (ФЛ), найти ее квантовую эффективность для фосфида кадмия и продемонстрировать возможность увеличения этого параметра в три раза дополнительной термической обработкой образцов. Л.Л. Кулюком

была также продемонстрирована возможность получения лазерной генерации в легированных монокристаллах  $Cd_3P_2$  при температурах до 155 К и установлена корреляция между концентрацией свободных носителей в образце и длиной волны лазерной эмиссии в диапазоне 2115–2165 нм. К этому же сегменту относятся исследования стимулированного излучения в твердых растворах  $Cd_3(As_xP_{1-x})_2$  различного состава ( $0 \leq x \leq 0,22$ ) и обнаружение лазерной эмиссии с длиной волны вплоть до  $\lambda_{\max} = 2,45$  мкм при  $x = 0,11$  и  $T = 100$  К.

Другим направлением исследований академика Л.Л. Кулюка была спектроскопия фосфида индия и твердых растворов на его основе. Начало 80-х годов ознаменовало период, когда особое внимание исследователей в области физики и технологии полупроводников привлекли соединения типа  $A^3B^5$ , в особенности фосфид индия и планарные изопериодические структуры типа  $InGaAsP/InP$ . Затем в течение весьма короткого периода эти соединения стали материальной базой (основой) для оптоэлектронных и фотонных устройств, которые непосредственно обеспечили головокружительное развитие волоконно-оптических систем связи, современной информатики. Именно в этот период массивные монокристаллы фосфида индия успешно выращивались в Специализированном конструкторско-технологическом бюро твердотельной электроники ИПФ АНМ (д.ф.-м.н. Э.В. Русу).

Там же методом газовой фазовой эпитаксии осаждались изопериодические структуры типа  $InGaAs/InP$ , а в лаборатории микроэлектроники Кишиневского политехнического института (КПИ, в настоящее время Технический университет Молдовы – ТУМ) была разработана технология жидкофазной эпитаксии изопериодических пленок  $InGaAsP-InP$ . Результаты, полученные Л.Л. Кулюком в этой области в тесном сотрудничестве с к.ф.-м.н. Э.Е. Струмбаном и физиками-технологами, легли в основу ряда работ и состоят в следующем. Показано, что двойное легирование фосфида индия примесями железа и кислорода приводит к образованию комплексных центров ( $Fe_{In}-O_P$ ), компоненты которых  $Fe_{In}$

и  $O_p$  расположены на минимально возможном расстоянии в кристаллической решетке. Были предложены физические модели механизма комплексообразования в  $InP:Fe:O$ , как для сильного обменного взаимодействия между компонентами центра, так и для случая, когда ассоциат ( $Fe_{In}-O_p$ ) рассматривается как один молекулярный ион, фотоионизация которого сопровождается модификацией ядерной конфигурации комплекса. Было также изучено влияние протонного облучения на электрические характеристики и ФЛ эпитаксиальных слоев  $InP/InP:Fe$ . Показано, что при облучении протонами в диапазоне доз  $10^{14}-10^{15} \text{ см}^{-2}$  и энергии 100–300 кэВ и выборе оптимальной температуры для термообработки радиационных дефектов ( $T \approx 350^\circ\text{C}$ ), удельное сопротивление слоев можно варьировать от  $10^2$  до  $10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

Исследовано стимулированное излучение и получено лазерное излучение с длиной волны  $\lambda_L = 1,53 \text{ мкм}$  в структурах  $p\text{-}In_{0,53}Ga_{0,47}As/InP$  в различных геометриях оптического возбуждения, тем самым продемонстрирована возможность создания эффективных лазеров на основе этих структур. Совместно с к.ф.-м.н. Н.П. Бежаном (КПИ) было исследовано влияние толщины буферного слоя на эффективность спонтанной ФЛ, коэффициент оптического усиления и пороговую мощность накачки, при которой возникает стимулированное излучение в изопериодических слоях с фосфидом индия  $InGaAsP/InP_{\text{buff}}/InP$ , и показано, что центры безызлучательной рекомбинации, индуцированные в активном слое  $InGaAsP$  дефектами подложки, проявляются в спектрах ФЛ при толщинах буферного слоя менее 3 мкм.

В середине 80-х были начаты первые экспериментальные работы по исследованию и характеристике полупроводниковых материалов, полученных в ИПФ АНМ, с помощью нелинейно-оптического метода генерации второй гармоники (ВГ) и суммарных оптических частот. Были созданы экспериментальные условия, которые позволили провести оригинальные исследования границ раздела традиционных структур микроэлектроники, таких как

$SiO_2/Si$  и  $Si_3N_4/Si$ , поверхностей полупроводников типа  $A^3B^5\text{-}InP$ ,  $GaAs$  и др.

Была исследована также генерация ВГ при отражении в полупроводниковых центросимметричных кристаллах  $Cd_3P_2$  и  $CdIn_2S_4$ . По азимутальным поляризационным и температурным характеристикам ВГ, отраженной естественной гранью (111) монокристалла  $CdIn_2S_4$ , было оценено соотношение вкладов квадрупольного от объема и дипольного от поверхности нелинейных поляризаций в сигнал ВГ. Совместно с коллегами из МГУ им. М.В. Ломоносова был обнаружен и исследован эффект усиления интенсивности второй гармоники, отраженной при приложении статического электрического поля к границе раздела полупроводник–электролит, и определена нелинейная восприимчивость третьего порядка.

С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света и метода генерации ВГ в геометрии на отражение исследована динамика фазового перехода порядок–беспорядок в полупроводнике  $CdIn_2S_4$  со структурой шпинели. Показано, что преобразование структуры шпинели от нормальной к частично инвертированной, которое происходит при температуре  $T \approx 400 \text{ К}$ , не сопровождается изменением группы симметрии  $Oh^7$  кристалла, при этом фазовый переход является изоструктурным.

Методом генерации ВГ была исследована структура границы раздела диэлектрик–кремний –  $SiO_2/Si$  (111),  $SiO_2/Si$  (100),  $Si_3N_4/Si$  (111). Разработан нелинейно-оптический *in situ* метод мониторинга процесса селективного химического травления диэлектрика с пространственным разрешением порядка толщины одноатомного слоя. Установлено, что доминирующим нелинейно-оптическим источником на границе раздела  $SiO_2/Si(111)$  является тонкий ( $\approx 1 \text{ нм}$ !) промежуточный слой нецентросимметричного кристаллического оксида, прилегающего к поверхности кремния. Качественно иной является ситуация со структурами  $SiO_2/Si$  (100) и  $Si_3N_4/Si(111)$ , для которых основной нелинейно-оптический вклад определяется термоупругими напряжениями на границе

раздела. Эффективность метода генерации ВГ при характеристике интерфейсов Si–диэлектрик также была продемонстрирована на ионно-имплантированных структурах. Для полупроводников  $A^3B^5$  исследована зависимость характеристик анизотропии ВГ от ориентации отражающей поверхности. Получены выражения для описания анизотропии интенсивности ВГ, отражаемой поверхностями кристаллов с симметрией  $\bar{4}3m$  с произвольной кристаллографической ориентацией. Экспериментально исследованы азимутальные зависимости второй гармоники для поверхностей арсенида галлия и фосфида индия с различными индексами Миллера, и установлено однозначное соответствие теоретических и экспериментальных зависимостей. На основании этих результатов был предложен метод определения кристаллографической ориентации поверхностей кристаллов  $\bar{4}3m$ . Исследовано излучение ВГ, генерируемое в гетеролазерах типа AlGaAs/GaAs с квантовыми ямами (совместно с д.ф.-м.н. Алексеем Сырбу, ТУМ). На основе сравнительного анализа структуры спектров лазерного излучения и сигнала ВГ (содержащие и суммарные частоты лазерных мод) было установлено, что излучение ВГ генерируется в активном слое гетероструктуры в условиях резонансного взаимодействия трех волн. Продemonстрирована высокая чувствительность сигнала ВГ к состоянию зеркальных поверхностей лазера, и предложен практический метод диагностики деградации полупроводниковых лазеров.

Метод генерации ВГ при отражении был успешно применен и для характеристики поверхностей монокристаллов полупроводниковых халькопиритов типа  $CuInGaSe_2$ ,  $CuIn_3Se_5$ ,  $CuIn_5Se_8$ , особенно актуальных для фотовольтаики (совместно с академиком Э.К. Арушановым). В частности, именно этим методом была обнаружена различная структура кристаллов  $CuIn_5Se_8$  на поверхности и в объеме. Отклонение состава поверхностного слоя  $CuIn_5Se_8$  толщиной около 30 нм от стехиометрической, подтверждено данными ФЛ спектроскопии.

Другим направлением исследований юбилера была спектроскопия полупроводников  $CdIn_2S_4$  и  $\alpha-ZnAl_2S_4$  со структурой шпинели,

легированных ионами переходных металлов (совместно с В.Э. Тэзлэваном, Б.С. Цукерблатом и С.И. Клокишнер). Исследование этих соединений представляет интерес с точки зрения как спектроскопии внутрицентровых оптических переходов ионов легирующей примеси, окруженных атомами серы, так и изучения взаимного влияния парамагнитных примесных центров и собственных дефектов полупроводниковой шпинели. Практическая важность этих исследований заключается в возможности применения указанных выше материалов в качестве лазерных активных сред с пере-страиваемой длиной волны в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра. Эти исследования стали возможны после разработки в ИПФ АНМ технологий выращивания оптически однородных кристаллов, первоначально без примесей, а затем с добавлением хрома, титана, ванадия и кобальта. На основе комплексных исследований тройных нелегированных соединений были предложены энергетические диаграммы локальных центров, определяющие процессы рекомбинации, и установлено происхождение этих центров. Изменяя технологические режимы роста и вспомогательной термической обработки кристаллов, была продемонстрирована возможность контролируемой модификации концентрации собственных структурных дефектов, которые проявляются в спектрах комбинационного рассеяния и люминесценции кристаллов. Для монокристаллов  $CdIn_2S_4:Cr$  были определены спектральные переходы, ответственные за люминесценцию ионов  $Cr^{3+}$ , доминирующую в интегральном спектре излучения этих кристаллов и обладающую интенсивностью на два порядка выше, чем ФЛ, вызванная излучательной рекомбинацией в беспримесном кристалле. Показано, что структура спектров инфракрасной эмиссии ионов хрома в полупроводнике  $CdIn_2S_4:Cr^{3+}$  коррелирует со степенью позиционной разупорядоченности катионной подрешетки, что может быть использовано для селективной спектроскопии октаэдрических центров в кристаллической решетке соединений типа шпинели.

Излучательные характеристики тройного соединения  $\alpha-ZnAl_2S_4:Cr$  исследованы в

интервале температур 2–540 К. Были идентифицированы переходы между основным  $^4A_{2g}$  и возбужденными состояниями ионов  $Cr^{3+}$ , определены соответствующие энергетические интервалы и время жизни возбужденных  $^2E_g$ ,  $^2T_{1g}$ , и  $^2T_{2g}$  состояний. Измерен коэффициент оптического усиления при резонансном возбуждении ионов хрома в  $\alpha-ZnAl_2S_4:Cr$ , составляющий  $\sim 10\text{ см}^{-1}$ . Были также исследованы люминесцентные характеристики монокристаллов  $ZnAl_{2(1-x)}Cr_{2x}S_4$  с различным содержанием хрома  $x = 0,01-0,36$ , и показано, что появление новых вибронных полос на переходе  $^4T_{2g} \rightarrow ^4A_{2g}$  в спектре излучения вызвано образованием неэквивалентных октаэдрических позиций, содержащих ионы  $Cr^{3+}$  в первой катионной координационной сфере, в которой один либо два иона алюминия замещены хромом.

Впервые были выращены монокристаллы  $\alpha-ZnAl_2S_4$ , легированные ионами переходных металлов Ti, Co и V, определена валентность этих ионов и выявлено, что ионы Ti и V находятся в октаэдрическом окружении анионов серы, а ионы Co занимают тетраэдрические позиции. Было установлено, что эмиссия соединения  $\alpha-ZnAl_2S_4:Ti$  в ближней инфракрасной области имеет место благодаря электронным переходам, которые происходят в результате переноса заряда между лигандами и ионами  $Ti^{4+}$ , занимающими октаэдрические позиции. Показано, что четыре компонента спектра ФЛ кристаллов  $\alpha-ZnAl_2S_4:Co$  связаны с электронными переходами между возбужденными уровнями ионов  $Co^{2+}$ . Эти ионы, расположенные в тетраэдрических положениях кристалла-матрицы, слабо подвержены влиянию кристаллического поля решетки и характеризуются сильным спин-орбитальным взаимодействием. Спектроскопические свойства в ближней ИК-области, проявляемые соединением  $\alpha-ZnAl_2S_4:V$ , определяются ионами  $V^{3+}$ , при этом увеличение интегральной интенсивности полосы ФЛ с центром при  $\lambda = 1,4\text{ мкм}$  с ростом температуры обусловлено вибронными переходами  $^3T_{2g} (^3F) \rightarrow ^3T_{1g} (^3F)$ , которые доминируют в спектре при высоких температурах, подавляя другие переходы.

Проведенные исследования дали результаты, которые представляют реальный инте-

рес в различных областях физики. На основе сравнительного анализа спектроскопических свойств кристаллов типа шпинели  $\alpha-ZnAl_2S_4$ , легированных ионами переходных металлов Ti, Co, Cr и V, было установлено, что соединения  $\alpha-ZnAl_2S_4:Cr^{3+}$  и  $\alpha-ZnAl_2S_4:V^{3+}$  перспективны с точки зрения их применения в качестве активных сред для перестраиваемых лазеров в интервале длин волн 0,7–1,6 мкм, то есть в спектральной области, используемой в телекоммуникационных системах.

Дихалькогениды переходных металлов ( $TX_2$ ) представляют собой слоистые материалы с квазидвумерной кристаллической структурой, состоящие из слоев Т-Х-Т с ковалентными связями, связанных друг с другом слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Запрещенная зона этих материалов является непрямой. Ширина прямой запрещенной зоны соединений  $MoS_2$ ,  $WS_2$  и  $WSe_2$  соответствует энергии максимума спектра солнечного излучения – факт, который наряду с высокой устойчивостью к фотокоррозии определяет важность этих материалов для разработки солнечных элементов. После синтеза соединений  $2H-MoS_2$  и  $2H-WS_2$  в форме неорганических фуллеренов дихалькогениды переходных металлов стали рассматриваться как материалы с нанотехнологическим применением. Однако наиболее важный рост интереса исследователей к этим материалам наблюдается в последнее десятилетие, чему способствовало открытие двумерного (2D) монослоя графена и его уникальных свойств. В этом контексте дихалькогениды переходных металлов с толщиной ламелл менее нескольких атомных монослоев сконструированы как неорганические аналоги графена и представляют особый интерес благодаря их отчетливым полупроводниковым свойствам. В отличие от графена, у которого практически нет запрещенной энергетической зоны, ламеллы 2D в соединениях  $TX_2$  обладают такой зоной, что является очень привлекательным для исследователей в области оптоэлектроники и цифровой электроники. В последние годы производство полупроводниковых аналогов графена, таких как  $MoS_2$ ,  $WS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $MoTe_2$  и  $WSe_2$ , было налажено в нескольких передовых исследовательских

центрах за рубежом. Недавно получен транзистор на основе ламеллы из  $\text{MoS}_2$  и фототранзистор с запрещенной зоной, модулируемой толщиной наноламеллы. В результате квантово-размерных эффектов, возникающих при уменьшении толщины двумерного кристалла  $\text{MoS}_2$  до монослоя, запрещенная энергетическая зона полупроводника преобразуется из не прямой в прямую, что приводит к резкому изменению оптических свойств: все перечисленные выше соединения  $\text{TX}_2$  демонстрируют сильную воспроизводимую люминесценцию, вызванную прямой межзонной рекомбинацией.

В то же время, активно исследуя соединения  $\text{TX}_2$ , несколько лет назад академик Л. Кулюк с сотрудниками обнаружил, что пластинчатые монокристаллы дисульфидов вольфрама  $2\text{H-WS}_2$ , молибдена  $2\text{H-MoS}_2$  и диселениды вольфрама  $2\text{H-WSe}_2$ , интеркалированные двухатомными молекулами галогена ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  и  $\text{Cl}_2$ ), показывают сильное свечение экситонного происхождения.

Позднее было установлено, что радиационные центры, ответственные за экситонное излучение, образованы двухатомными молекулами галогенов, однозначно встроенными в тетраэдрические пустоты ван-дер-ваальсовых зазоров кристаллов  $\text{TX}_2$ .

Эти центры, локализованные в не прямой запрещенной зоне, проявляют свойства, подобные изоэлектронным центрам в GaP или Si, обеспечивая эффективную излучательную рекомбинацию в  $\text{TX}_2$ . На основе результатов сравнительных исследований кинетики экситонной эмиссии в монокристаллах  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  и  $\text{MoS}_2$ , интеркалированных соответственно молекулами  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  и  $\text{Cl}_2$ , было определено время жизни экситонных уровней и энергии активации термического тушения люминесценции, вызванного процессом внешнего самозахвата связанных экситонов.

Не прибегая к более подробному изложению, отметим лишь, что в случае наноламелл, интеркалированных молекулами галогена, этот факт, сопровождающийся образованием двумерных связанных экситонов, открывает уникальные возможности, как для оптоэлектроники, так и для разработки чувствительных методов

контроля толщины этих неорганических аналогов графена. Представленное описание двумерных наноламеллярных соединений на основе дихалькогенидов переходных металлов, вкрапленных молекулами галогенов, является основой (концепцией) некоторых предложений, представленных для получения международных проектов в сотрудничестве с зарубежными партнерами.

В рамках этой тематики были разработаны эффективные методы идентификации  $2\text{H}$  (гексагональных) и  $3\text{R}$  (ромбоэдрических) политипов полупроводникового соединения  $\text{MoS}_2$ , основанные на люминесцентной спектроскопии и нелинейно-оптическом зондировании. С помощью нелинейно-оптической микроскопии с генерацией ВГ в сверхтонких слоях  $\text{MoS}_2$ , осажденных на кремниевых подложках ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ), было выявлено одновременное присутствие двух политипов: нецетросимметричного  $3\text{R}$  и центросимметричного  $2\text{H}$ . Оценены абсолютные значения нелинейной восприимчивости исследуемых слоев.

В низкотемпературных спектрах ФЛ монослоев дисульфида вольфрама ( $\text{WS}_2$ ), полученных путем отслоения массивных кристаллов, наблюдалось прямое межзонное излучение, обусловленное рекомбинацией нейтральных и отрицательно заряженных экситонов. Соотношение между интенсивностью излучения экситонов и трионов можно регулировать, изменяя мощность возбуждающего света. Интенсивностью излучения трионов можно управлять независимо, используя дополнительное оптическое возбуждение с энергией фотонов меньшей ширины запрещенной зоны.

В резонансных спектрах рамановского рассеяния монослоев  $\text{WS}_2$  обнаружена линия второго порядка ( $2\text{LA}$ ), отделенная от моды  $E_{2g}^1$  всего на  $4 \text{ см}^{-1}$ . Было показано, что любой анализ, игнорирующий наличие линии  $2\text{LA}$ , может привести к ошибочному определению спектрального положения моды  $E_{2g}^1$  и, как следствие, к неправильной оценке количества слоев пластинчатого материала.

Было показано, что наличие одноосного напряжения в атомном монослое  $\text{WSe}_2$  позволяет наблюдать продольно-поперечное расщепление экситонных состояний энерге-

тической долины (предсказанный теоретический эффект) в экспериментах по фотолюминесценции с высоким разрешением. Напряжение и электронно-дырочный обмен смешивают экситонные уровни энергетических долин, обеспечивая ослабление правил отбора и сильное изменение экситонных  $g$ -факторов при приложении магнитного поля.

Экспериментально исследовано продольно-поперечное расщепление нейтрального экситона в монослоях  $WSe_2$ , и получены очень важные данные о свойствах экситонов в энергетических долинах, присущие структуре энергетических зон монослоев дихалькогенидов переходных металлов. Эти данные, в свою очередь, обеспечивают новую функциональность энергетических долин и лучшее понимание их электронных характеристик.

Исследована линейно-поляризованная экситонная ФЛ напряженных монослоев  $WSe_2$  в магнитных полях до 25 Т. При низких температурах наблюдалось расщепление экситонной эмиссии на две спектральные составляющие, объясняемое наличием одноосного напряжения в плоскости образца. Было обнаружено, что угол поворота линейно поляризованной ФЛ увеличивается, а степень поляризации уменьшается с увеличением напряженности магнитного поля для обеих экситонных компонент. Эти результаты способствуют лучшему пониманию влияния деформации в плоскости на экситонные свойства, предоставляют важную информацию о когерентности экситонных долин и открывают новые способы управления этим эффектом в напряженных монослоях дихалькогенидов переходных металлов.

Исследованы нелинейное оптическое поглощение и нелинейный показатель преломления (эффекты, обусловленные кубической нелинейной поляризацией) пластинчатых образцов дихалькогенидов переходных металлов:  $WS_2$ ,  $MoS_2$ ,  $WSe_2$  и твердых растворов  $Mo_{0,5}W_{0,5}S_2$ . Установлено, что образцы  $Mo_{0,5}W_{0,5}S_2$  и  $WSe_2$  характеризуются высокими значениями коэффициента двухфотонного поглощения, а  $WS_2$  и  $MoS_2$  – насыщаемым нелинейным поглощением.

В завершение, опуская оригинальные результаты исследования процессов излучательной рекомбинации (включая двухквантовую люминесценцию) и генерации ВГ в растворенных и твердотельных тиофеновых олигомерах, нано- и микротрубках дифенилаланиновых пептидах, образовавшихся путем самосборки, а также в тонких пленках и различных структурах окиси цинка ( $ZnO$ ), остановимся на разработке технологии получения и характеристики коллоидных нанокристаллов  $PbS$  и  $PbSe$ .

В 2007 г. на основе контракта с американской компанией Orment Development в ИПФ были начаты работы по получению коллоидных нанокристаллов (квантовых точек)  $PbS$  и  $PbSe$  с перспективой применения этих наносистем в фотовольтаических структурах. В плодотворном сотрудничестве с д-ром Геннадием Новицким, д-ром Корнелиу Германом и членом-корреспондентом Михаилом Ревенко были определены наиболее подходящие коллоидные химические методы для синтеза квантовых точек из прекурсоров ( $PbO$ , октадецена и триоктилфосфина или трибутилфосфина), характеризующихся высокой воспроизводимостью и выходом. Эти методы были оптимизированы путем изменения экспериментальных параметров (типа и концентрации реагентов, температуры впрыска, нуклеаризации и роста и т.д.). Первоначально стабилизация полученных квантовых точек обеспечивалась синтезом поверхностно-активного вещества – олеиновой кислоты. Были исследованы размеры, форма и однородность распределения квантовых точек по размеру; изучены ФЛ и оптическое поглощение нанокристаллических растворов в полярных и неполярных растворителях. Исследования показали, что данный материал сохраняет свои свойства в широком диапазоне температур, при этом была установлена корреляция между условиями синтеза, формой, размером и другими параметрами нанокристаллов.

Итоговые результаты проведенных исследований полученного материала однозначно подтвердили, что был разработан метод синтеза квантовых точек  $PbS$  и  $PbSe$  высокого качества с хорошей

размерной монодисперсией и воспроизводимостью.

Одним из важных технологических результатов является разработка процедуры получения водных коллоидных растворов нанокристаллов PbS, стабилизированных желатином (растворим в воде!), дающей возможность отказаться от реагентов, которые легко разлагаются при нормальных условиях (комнатная температура, атмосферная влажность, присутствие других газов в атмосфере). Этот метод не имеет вредных последствий и обеспечивает получение растворов с нанокристаллами PbS нужных размеров. Наряду с тем, что метод делает возможным получение наночастиц, растворимых в полярных средах, таких как вода, он позволит расширить область применения этого материала (в том числе в медицине).

Научные работы академика Л.Л. Кулюка пользуются международным признанием. Для чтения лекций и проведения совместной научной работы академик Л.Л. Кулюк неоднократно приглашался в ведущие научные центры Европы, США и Канады, такие как Национальный институт прикладных наук (Тулуза, Франция); Лионский университет им. Клода Бернара (Лион, Франция); Университет Париж-юг 11; Оттавский университет (Оттава, Канада); Институт молекулярных наук (Университет Неймегена, Нидерланды); Констанцский университет; Берлинский центр Гельмгольца; Технический университет Дортмунда (все три в Германии); Университет Сайтама (Япония); Московский технологический университет.

За заслуги в разработке приоритетных направлений науки и техники, создании научной школы, воспитании и подготовке научных кадров академик Л.Л. Кулюк награжден медалями «За трудовую доблесть», «Meritul Civic», «Dimitrie Cantemir», юбилейной медалью «60 ani de la fondarea primelor institutii academice din Republica Moldova». Он также удостоен почетного звания Французской Республики «Chevalier dans l'Ordre des Palmes Academiques».

С 2001 г. академик Л.Л. Кулюк является неизменным председателем Оргкомитета традиционной международной конференции, проводимой Институтом прикладной физики каждые два года. В этих интересных и плодотворных научных конференциях с большим удовольствием неизменно принимают участие не только ученые из стран ближнего зарубежья, но и из ведущих научных центров Европы, Америки и Азии. Конференция привлекает исследователей всего мира не только высоким научным уровнем, но и хорошей организацией, теплой и дружелюбной атмосферой, и в этом немалая заслуга Леонида Леонидовича.

Хочется особо отметить, что высокие посты и должности не вносят никаких изменений в поведение академика Л.Л. Кулюка. Он всегда остается принципиальным, честным, верным своему долгу и готовым всегда помочь людям. В день его юбилея хочется пожелать Леониду Леонидовичу крепкого здоровья, удачи и радости в жизни, долгих лет научного творчества и новых блестящих успехов в исследованиях.