

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ГНПО «НПЦ НАН Беларуси

по материаловедению»

член-корреспондент НАН Беларуси

В.М. Федосюк

2023 г.



ОТЗЫВ

на диссертационную работу Чубенко Евгения Борисовича
«Формирование и свойства нанокompозитных материалов
на основе оксида цинка», представленную на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук
по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы
(материалы для электроники и фотоники)

1. Соответствие диссертации заявленной специальности и отрасли науки

Объектом исследования представленной диссертационной работы являются нанокompозитные материалы в виде тонких пленок и объемных структур на основе оксида цинка, включающих другие полупроводники, металлы, оксиды металлов и аморфный углерод. Предмет исследования – физико-технологические принципы и закономерности формирования указанных нанокompозитов методами химического гидротермального, электрохимического, золь-гель и пиролитического осаждения и их морфологические, оптические, электрофизические и фотокаталитические свойства. Эта область исследования соответствует профилю совета по защите диссертаций Д 02.15.07 и паспорту заявленной специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники) по отрасли физико-математические науки по пунктам 1. «Процессы, закономерности и методы формирования наноструктур и наноструктурированных материалов» и 2. «Свойства наноструктур и наноструктурированных материалов».

2. Актуальность темы диссертации

В настоящее время развитие направлений исследования в отрасли нанотехнологий и наноматериалов в электронике и фотонике идет по пути разработки подходов к получению материалов в новых структурных формах, характеризующихся наноразмерными элементами, и по пути создания наноматериалов или их сочетаний, проявляющих новые свойства. Полупроводниковые оксиды металлов представляют собой обширный класс материалов, характеризующихся разнообразными свойствами, многие из которых находят применение в прозрачной электронике, светоизлучающих

структурах, газовых сенсорах, датчиках влажности, солнечных элементах, термоэлектронных и спинтронных устройствах. Проблема получения покрытий и наноструктур из полупроводниковых оксидов металлов с заданными и воспроизводимыми характеристиками представляет собой важную научную и техническую задачу. Представленная диссертационная работа посвящена решению проблемы разработки принципов получения нанокompозитных материалов на основе одного из представителей класса полупроводниковых оксидов металлов – оксида цинка. Этот материал характеризуется набором свойств, присущих другим подобным полупроводниковым оксидам, но отличается высокой технологичностью, так как может быть получен широким набором лабораторных и промышленных методов, легко обрабатывается приемами микроэлектронного производства, обладая при этом достаточной химической стойкостью и стабильностью. Поэтому он рассматривается как перспективный материал для изготовления различных приборов оптоэлектроники, фотовольтаики и наноэлектроники: источников света синего и ультрафиолетового диапазонов, тонкопленочных солнечных элементов, пьезоэлектрических устройств, термоэлектрических преобразователей энергии, а также в фотокаталитических системах и устройствах. Однако для создания указанных устройств необходимо разработать подходы к модификации оксида цинка либо путем легирования, либо создания гетероструктур и композитов на его основе, что позволит изменять его свойства требуемым образом. Поэтому выбранное в диссертационной работе Чубенко Е.Б. направление исследования представляет актуальную проблему с точки зрения развития отрасли нанотехнологий и наноматериалов в электронике и фотонике

3. Степень новизны результатов, научных положений, которые выносятся на защиту диссертации

Основные результаты и защищаемые положения диссертации обладают научной новизной.

В работе установлены механизмы и разработаны принципы создания тонкопленочных покрытий из легированного и собственного оксида цинка на поверхности полупроводниковых и диэлектрических подложек методом химического гидротермального осаждения, морфология которых может изменяться от массива отдельных кристаллитов микронного и субмикронного размера до сплошных однородных поликристаллических пленок, состоящих из плотноупакованных кристаллитов с размером основания 50–300 нм, что достигается за счет использования зародышевых слоев собственного оксида цинка различной толщины.

Разработаны принципы и закономерности образования нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, которые также включают оксид никеля, кобальта или меди, с высокой удельной площадью поверхности путем электрохимического осаждения, структурирование которых осуществляется путем изменения состава электролита и введения в него сульфат-ионов.

Предложена модель токопереноса в матрице пористого кремния, учитывающая электропроводность низкопористого поверхностного слоя, состояние которого оказывает влияние на процесс электрохимического осаждения оксида цинка в пористую матрицу, что позволило добиться заполнения ее объема до 60 % наночастицами этого полупроводникового оксида размером 20–70 нм.

Разработан новый одностадийный способ получения нанокompозитного материала на основе оксида цинка и аморфного углерода золь-гель методом и предложен механизм его образования, учитывающий возможность расплавления хлорида цинка, входящего в состав исходного золя, и блокирования продуктов разложения углеродсодержащих компонентов.

Разработан новый одностадийный способ получения нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, сульфида цинка и графитоподобного нитрида углерода, методом пиролитического разложения твердофазной смеси прекурсоров с последующей термической полимеризацией и кристаллизацией, и предложен механизм образования таких материалов, позволяющий получать двух- и трехкомпонентные нанокompозиты различного состава.

Показано, что фотолюминесценция в области ближнего ультрафиолетового излучения при комнатной температуре покрытий, состоящих из наночастиц оксида цинка, полученных золь-гель методом, преимущественно определяется поверхностно-связанным экситонами, что достигается за счет увеличения отношения площади поверхности к объему при уменьшении размеров наночастиц, что впервые продемонстрировано для такого типа материалов.

Установлены механизмы, определяющие спектральный состав фотолюминесценции нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, сульфида цинка и графитоподобного нитрида углерода, что позволило получить люминофоры, излучающие белый свет с различной цветовой температурой, которая контролируется температурой синтеза этих нанокompозитных материалов.

Установлены закономерности, описывающие поведение удельного сопротивления покрытий оксида цинка, формируемых методом химического гидротермального осаждения на зародышевых слоях собственного оксида цинка, в зависимости от концентрации ионов легирующей примеси и продолжительности процесса осаждения, что позволило получить данным методом легированные никелем пленки оксида цинка с удельным сопротивлением, сниженным до $2,47 \cdot 10^{-2}$ Ом·см, и чувствительным к воздействию излучения ультрафиолетового диапазона в интервале длин волн 310–400 нм.

Разработаны подходы к созданию фотокаталитических покрытий из нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, включающих оксид меди, аморфный углерод или графитоподобный нитрид углерода, обладающих повышенной фотокаталитической активностью по отношению к органическим веществами и микроорганизмам по сравнению с

аналогичными покрытиями из беспримесного оксида цинка или графитоподобного нитрида углерода.

4. Обоснованность и достоверность заключительных выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Все выводы и рекомендации, приведенные в диссертации, базируются на экспериментальных данных, полученных современными физико-химическими методами исследований: сканирующей электронной микроскопией, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, рентгеновской дифрактометрией, оптической спектрофотометрией, спектроскопией комбинационного рассеяния и люминесцентной спектроскопией. Сделанные выводы аргументированы и непротиворечивы, соответствуют общепринятым физическим представлениям и данным других исследователей, имеющимся в литературе, апробированы на ряде международных и республиканских конференций, опубликованы в рецензируемых научно-технических журналах и главах монографии.

5. Научная, практическая, социальная и экономическая значимость результатов и основных научных положений диссертации

Научная значимость диссертационной работы определяется решением комплексной задачи по получению новых знаний о физико-технологических принципах, закономерностях и механизмах процессов получения нанокompозитных материалов в виде тонких пленок и объемных структур на основе оксида цинка, включающих другие полупроводники, металлы, оксиды металлов и аморфный углерод, методами химического гидротермального, электрохимического, золь-гель и пиролитического осаждения, их морфологических, оптических, электрофизических и фотокаталитических свойствах.

Практическая значимость работы состоит в экспериментальной апробации способов формирования нанокompозитных материалов в виде тонких пленок и объемных структур на основе оксида цинка, включающих другие полупроводники, металлы, оксиды металлов и аморфный углерод, низкотемпературными методами химического гидротермального, электрохимического, золь-гель и пиролитического осаждения, подтверждающей возможность их использования в качестве люминофорных, фотокаталитических и светочувствительных покрытиях.

Социальная и экономическая значимость представленной работы состоит в формировании научной базы для совершенствования процесса обучения в учреждениях высшего образования по специальностям, соответствующим отрасли нанотехнологий и наноматериалов в электронике и фотонике, а также создании научно-технической основы для внедрения низкотемпературных методов получения нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, включающих другие полупроводники, металлы, оксиды металлов и аморфный углерод.

6. Опубликованность результатов диссертации в научной печати

Результаты работы опубликованы в двух главах монографии, 24 статьях в рецензируемых научных журналах, в том числе, обладающих высоким рейтингом международных изданий: Journal of Sol-Gel Science and Technology, Crystal Research and Technology, Materials Science and Engineering B, Journal of Luminescence, Advanced Photonics Research, и 6 статьях в сборниках материалов конференций. Результаты работы также были представлены на ряде международных и республиканских конференций. Общий объем публикаций по теме диссертации, соответствующих пункту 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий, составляет 18,2 авторских листа. Материалы, опубликованные в перечисленных работах, и личный вклад в них соискателя отражают научные и практические результаты диссертации.

7. Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК

Оформление диссертации и автореферата, выполненное с применением современных компьютерных средств, находится в согласии с требованиями Инструкций ВАК Беларуси и не вызывает нареканий. Диссертация включает в себя введение, общую характеристику работы, девять глав с описанием результатов исследований с выводами по каждой главе, заключение и приложения. Общий объем диссертационной работы составляет 249 страниц, из них 137 страниц основного текста, 99 рисунков на 73 страницах, 4 таблицы на 2 страницах, список использованных источников, включающий библиографический список из 451 наименования и список публикаций соискателя ученой степени из 32 наименований, на 35 страницах и 1 приложение на 2 страницах.

Работа написана ясным и четким научным языком. Необходимо отметить, что в диссертации проведен достаточно глубокий и широкий обзор литературных источников по рассматриваемым проблемам, даны соответствующие ссылки на отечественные и зарубежные публикации. Положения, выносимые на защиту, выводы по главам и пункты заключения подтверждаются ссылками на собственные работы автора диссертации.

Автореферат правильно и в полном объеме отражает содержимое диссертации. Изложение материала в диссертации и в автореферате осуществляется в соответствии с принятой терминологией, логически стройное и последовательное в методическом отношении. Приведенные иллюстрации в достаточной степени отражают и поясняют полученные результаты. Таким образом, оформление диссертации в целом соответствует требованиям ВАК Республики Беларусь.

8. Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует

Диссертационная работа Чубенко Евгения Борисовича содержит большое количество выполненных им самостоятельно экспериментальных исследований, на основе которых выработаны закономерности, механизмы,

предложены модели и выдвинуты научные положения, что позволило в совокупности решить комплексную проблему в отрасли нанотехнологий и наноматериалов в электронике и фотонике, состоящую в разработке физико-технических принципов, закономерностей и механизмов процессов получения нанокompозитных материалов в виде тонких пленок и объемных структур на основе оксида цинка, включающих другие полупроводники, металлы, оксиды металлов и аморфный углерод, методами химического гидротермального, электрохимического, золь-гель и пиролитического осаждения, установлении их морфологических, оптических, электрофизических и фотокаталитических свойств, демонстрации их применимости для изготовления люминофорных, фотокаталитических и светочувствительных покрытий.

Таким образом, анализ содержания представленной диссертации и автореферата, высокий уровень публикаций в научно-технической литературе и важное значение полученных научных и практических результатов позволяют заключить, что научная квалификация соискателя полностью соответствует ученой степени доктора физико-математических наук по заявленной специальности.

9. Замечания

1) в главе 7 для нанокompозитных материалов, полученных методами химического гидротермального и электрохимического осаждения, не представлены результаты исследования фотолюминесцентных свойств при пониженных температурах, что, возможно, не позволило выявить все особенности излучательных процессов и энергетической структуры данных материалов;

2) в выводах по главе 6 не указаны особенности предложенного механизма формирования нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, сульфида цинка и графитоподобного нитрида углерода методом пиролитического разложения твердофазной смеси прекурсоров с последующей термической полимеризацией и кристаллизацией, отличающего его от предложенных ранее;

3) в главе 2 диссертационной работы не описана методика оценки цитотоксичности фотокаталитических нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, сульфида цинка и графитоподобного нитрида углерода;

4) в главе 3 исследуются пленки ZnO, легированные никелем и кобальтом, при этом степень легирования установлена лишь качественно – на основании анализа спектров КР, для количественного анализа следовало проанализировать структурные параметры, полученные методом XRD, тем более что соискателем получены соответствующие рентгенограммы. В главе 7 также не представлено убедительных экспериментальных данных о концентрации легирующей примеси – никеля и кобальта (в тексте указано, что «концентрация кобальта... ниже чувствительности используемого метода EDX»).

5) в главе 4 при обсуждении магнитных свойств нанокompозитов ZnO/NiO отсутствует анализ причин появления намагниченности в отожженном материале, при этом указано что «... температура Кюри $\sim 98^\circ\text{C}$, ... что в первую очередь связано с присутствием металлических частиц никеля» (следует отметить, что температура магнитного перехода металлического никеля составляет $\sim 360^\circ\text{C}$).

6) при анализе гексагональной структуры в тексте и на рисунках используется разный тип записи индексации рефлексов (3-х и 4-х компонентный), что затрудняет восприятие текста.

7) в тексте диссертации несколько раз указано, что химический элемент Mg принадлежит к подгруппе переходных металлов, хотя Mg является щелочноземельным элементом.

8) на рисунках 3.5 и 3.6 не приведены численные значения на вертикальных осях графиков.

Однако следует отметить, что указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации, содержание которой не вызывает принципиальных возражений.

10. Заключение

Представленные в диссертационной работе Чубенко Е.Б. «Формирование и свойства нанокompозитных материалов на основе оксида цинка» результаты позволили решить комплексную проблему в отрасли нанотехнологий и наноматериалов в электронике и фотонике, состоящую в разработке физико-технических принципов, закономерностей и механизмов процессов получения нанокompозитных материалов в виде тонких пленок и объемных структур на основе оксида цинка, включающих другие полупроводники, металлы, оксиды металлов и аморфный углерод, методами химического гидротермального, электрохимического, золь-гель и пиролитического осаждения, и установлении их морфологических, оптических, электрофизических и фотокаталитических свойств. Практическая значимость полученных результатов подтверждается созданными с использованием установленных принципов светочувствительными структурами, люминофорами, фотокатализаторами и антибактериальными покрытиями. Выводы и основные положения, выносимые на защиту, опираются на анализ и обобщение многочисленных экспериментальных и расчетных данных, представляются обоснованными, достоверными, аргументированными, не противоречат существующим физическим представлениям и основаны на использовании взаимодополняющих современных методов исследования. При изложении материала работы использован строгий и ясный научный язык с использованием общепринятых терминов.

Изучение содержания диссертации, автореферата и публикаций автора позволяет заключить, что диссертационная работа Чубенко Евгения Борисовича (выполненная под руководством научного консультанта доктора физико-математических наук, профессора Борисенко Виктора Евгеньевича –

профессора кафедры микро- и наноэлектроники БГУИР), представляет собой завершённый научный труд, отвечает всем требованиям ВАК Беларуси, предъявляемым к докторским диссертациям в отрасли физико-математических наук и соответствует пп. 20 и 21 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий.

Автор диссертационной работы Чубенко Е.Б. заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук за новые научно-обоснованные результаты, включающие:

- установление закономерностей и механизмов формирования тонкопленочных покрытий из легированного и нелегированного оксида цинка химическим гидротермальным методом с использованием зародышевых слоев собственного оксида цинка;

- установление закономерностей и принципов получения покрытий с высокой удельной площадью поверхности из нанокompозитных материалов на основе оксида цинка и оксидов никеля, кобальта или меди электрохимическим методом;

- разработку модели токопереноса в матрице пористого кремния в процессе электрохимического осаждения в нее оксида цинка, позволяющей повысить коэффициент заполнения пор пористой матрицы оксидным полупроводником;

- разработку и установление механизма одностадийного формирования золь-гель методом нанокompозитных материалов на основе оксида цинка и аморфного углерода, обладающих высоким коэффициентом поглощения и фотокаталитической эффективностью;

- разработку и установление механизма одностадийного формирования пиролитическим методом двух- и трех компонентных нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, сульфида цинка и графитоподобного нитрида углерода;

- установление определяющей роли поверхностно-связанных экситонов в проявлении фотолюминесценции в области ближнего ультрафиолетового излучения при комнатной температуре в покрытиях, состоящих из наночастиц оксида цинка, полученных золь-гель методом;

- установление механизмов, отвечающих за спектральный состав фотолюминесценции нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, сульфида цинка и графитоподобного нитрида углерода, обеспечивающих управление цветовой температурой их свечения;

- установление закономерностей изменения удельного сопротивления покрытий оксида цинка, формируемых методом химического гидротермального осаждения на зародышевых слоях собственного оксида цинка, в зависимости от концентрации ионов легирующей примеси и продолжительности процесса осаждения;

- разработку подходов к созданию фотокаталитических покрытий из нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, включающих оксид меди, аморфный углерод или графитоподобный нитрид углерода, обладающих повышенной фотокаталитической активностью по сравнению с

аналогичными покрытиями из беспримесного оксида цинка или графитоподобного нитрида углерода,

что в совокупности позволило решить комплексную проблему в отрасли нанотехнологий и наноматериалов в электронике и фотонике, состоящую в разработке физико-технических принципов получения и использования нанокompозитных материалов в виде тонких пленок и объемных структур на основе оксида цинка, включающих другие полупроводники, металлы, оксиды металлов и аморфный углерод, методами химического гидротермального, электрохимического, золь-гель и пиролитического осаждения, установлении их морфологических, оптических, электрофизических и фотокаталитических свойств, а также их практическое подтверждение путем создания светочувствительных структур, люминофоров, фотокатализаторов и антибактериальных покрытий.

Отзыв оппонировавшей организации, подготовленный экспертом, ведущим научным сотрудником, доктором физико-математических наук Трухановым А.В., назначенным приказом от 01.11.2023 года №31, рассмотрен и утвержден на научном собрании ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» (протокол от 4 декабря 2023 года №1), на котором соискатель Чубенко Е.Б. выступил с докладом.


На заседании присутствовали:

всего 29 человек, из них – 6 докторов и 17 кандидатов наук.

Результаты открытого голосования присутствовавших на заседании, которые имеют ученые степени:

«за» – 23, «против» – 0, «воздержались» – 0.


Председатель научного собрания,
заведующий лабораторией оксидных материалов,
доктор физико-математических наук

 Д.В. Карпинский

Эксперт,
ведущий научный сотрудник
лаборатории физики магнитных пленок,
доктор физико-математических наук

 А.В. Труханов

Секретарь научного собрания,
заведующий лабораторией
физики магнитных материалов,
кандидат физико-математических наук

 А.Л. Желудкевич

 Оценочный 05.12.23
Е.Б. Чубенко 9

