

## **ОТЗЫВ**

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

### **1. СООТВЕТСТВИЕ ДИССЕРТАЦИИ СПЕЦИАЛЬНОСТИ И ОТРАСЛИ НАУКИ, ПО КОТОРЫМ ОНА ПРЕДСТАВЛЯЕТСЯ К ЗАЩИТЕ**

Диссертационная работа Чубенко Евгения Борисовича соответствует отрасли наук – физико-математические науки по профилю специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники). В частности, объектом исследования представленной работы являются нанокompозитные материалы на основе оксида цинка, размер отдельных элементов которых не превышает несколько десятков нанометров и играет ключевую роль в определении их оптических и электрофизических свойств. Предметом исследования являются физические и химические процессы, определяющие закономерности и принципы формирования таких нанокompозитных материалов. Эта область исследования может быть отнесена в соответствии с паспортом к специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы, утвержденным приказом Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 14 ноября 2023 № 273, по пунктам III.2.1 «Процессы, закономерности и методы формирования наноструктур и наноструктурированных материалов» и III.2.2 «Свойства наноструктур и наноструктурированных материалов».

### **2. АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ ДИССЕРТАЦИИ**

В последние годы развитие нанотехнологий стимулировало разработку наноструктурированных материалов, которые демонстрируют новые физические и химические свойства благодаря проявлению размерных эффектов, для микро-, нано- и оптоэлектронных устройств. Особое место среди подобных материалов занимают тонкопленочные покрытия и структуры на основе широкозонных полупроводниковых материалов, в частности, оксидов металлов. В таких материалах сочетаются достаточно высокая электропроводность и высокий коэффициент пропускания излучения в оптическом диапазоне. Поэтому они могут применяться в качестве основы для изготовления оптоэлектронных приборов, солнечных элементов, устройств отображения информации, гибкой и прозрачной электроники. Помимо этого, полупроводниковые оксиды металлов также рассматриваются как перспективные материалы для фотокаталитических систем очистки водных сред от органических загрязнений и микроорганизмов, а также генерации

водорода путем разложения воды. Среди оксидов металлов особое место занимает оксид цинка благодаря возможности использования широкого набора низкотемпературных методов для его получения, позволяющих добиваться достаточно высокого качества формируемого материала. Однако невысокая электропроводность собственного оксида цинка, ограниченный ближним ультрафиолетовым диапазоном спектр поглощения и влияние встроенных точечных дефектов на свойства этого полупроводника сдерживают его применение. Поэтому для расширения возможностей оксида цинка и его практического использования необходимо разработать способы модификации и управления его свойствами путем легирования или создания композитных материалов и гетероструктур с заданными и хорошо воспроизводимыми морфологическими, электрическими, оптическими и фотокаталитическими свойствами.

Таким образом, выбранная тема диссертационной работы Чубенко Евгения Борисовича, направленная на комплексное решение проблемы разработки физико-химических и технологических основ формирования различными методами нанокompозитных материалов в форме тонких пленок и объемных структур, содержащих оксид цинка в качестве основного компонента, является актуальной. Результаты работы, включающие принципы формирования нанокompозитных материалов на основе оксида цинка указанными низкотемпературными методами, открывают возможности для применения данных материалов в оптоэлектронике, фотовольтаике и фотокаталитических системах, что непосредственно продемонстрировано в работе на примере созданных образцов светоизлучающих, антибактериальных и фотокаталитических покрытий, а также функциональных слоев фотоприемников ультрафиолетового диапазона.

### **3. СТЕПЕНЬ НОВИЗНЫ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ДИССЕРТАЦИИ, И НАУЧНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ, КОТОРЫЕ ВЫНОСЯТСЯ НА ЗАЩИТУ**

В ходе выполнения диссертационного исследования развито актуальное научное направление в области нанотехнологий и наноматериалов, состоящее в разработке физико-химических и технологических принципов получения нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, включающих другие оксидные полупроводники, пористый кремний, металлы, их соединения и углеродсодержащие компоненты, в форме тонкопленочных покрытий для изготовления элементов функциональной электроники и фотокаталитически активных покрытий.

Среди представленных в диссертации конкретных новых результатов исследования мне хотелось бы выделить следующие:

1) предложенные механизмы формирования и установленные закономерности, связывающие морфологию формируемых химическим гидротермальным методом покрытий из нелегированного и легированного переходными металлами оксида цинка, с толщиной и структурой тонкого зародышевого слоя собственного оксида цинка, нанесенного на поверхность подложки;

2) разработанную модель, описывающую процесс токопереноса в матрице мезопористого кремния электронного типа проводимости при электрохимическом осаждении в нее оксида цинка, учитывающую состояние и электропроводность низкопористого поверхностного слоя, позволившую получить нанокompозитные материалы с коэффициентом заполнения пор пористого кремния, достигающим 60 %, заполненных кристаллитами оксида цинка размером 20 – 70 нм, и повысить таким образом площадь гетероконтакта в системе пористый кремний/оксид цинка;

3) полученный впервые в одностадийном процессе золь-гель методом нанокompозитный материал, состоящий из кристаллических наночастиц оксида цинка, встроенных в матрицу аморфного углерода, что достигнуто за счет введения в состав золя хлорида цинка, а также предложенный механизм образования такого нанокompозитного материала. При этом показано, что фотолюминесценция в ближнем ультрафиолетовом диапазоне при комнатной температуре наночастиц оксида цинка, полученных золь-гель методом, преимущественно определяется рекомбинацией экситонов, связанных с акцепторными поверхностными состояниями;

4) впервые предложенный метод получения и физико-химическая модель образования трехкомпонентных полупроводниковых нанокompозитных систем, состоящих из кристаллитов оксида цинка и сульфида цинка размером от 100 до 500 нм, встроенных в матрицу из графитоподобного нитрида углерода, путем пиролизического разложения твердофазной смеси прекурсоров, которая позволяет управлять составом получаемых нанокompозитов, их морфологией и оптическими свойствами. Спектральный состав фотолюминесценции трехкомпонентных полупроводниковых нанокompозитных систем, состоящих из кристаллитов оксида цинка и сульфида цинка, встроенных в матрицу из графитоподобного нитрида углерода, определяется вкладом трех излучательных процессов, соотношение эффективности которых определяется цветовой температурой излучаемого такими системами света. Эти процессы включают: 1) излучательную рекомбинацию в графитоподобном нитриде углерода, ширина запрещенной зоны которого уменьшается при увеличении температуры синтеза нанокompозита; 2) излучательные переходы через уровни в запрещенной зоне оксида цинка и сульфида цинка, связанные с глубокими центрами излучательной рекомбинации; 3) разложением и уменьшением содержания графитоподобного нитрида углерода в трехкомпонентной нанокompозитной системе, наблюдающимся при росте температуры синтеза.

Отметим также, что в работе определены конкретные физико-технологические параметры процессов формирования нанокompозитных материалов на основе оксида цинка и наночастиц оксида цинка, позволяющие получать фотокаталитические покрытия с улучшенными параметрами.

Основные результаты и научные положения, представленные в работе получены автором впервые.

#### **4. ОБОСНОВАННОСТЬ И ДОСТОВЕРНОСТЬ ВЫВОДОВ И РЕКОМЕНДАЦИЙ, СФОРМУЛИРОВАННЫХ В ДИССЕРТАЦИИ**

Обоснованность, достоверность и объективность полученных в диссертационной работе результатов подтверждается большим количеством проведенных экспериментальных исследований, которые включают сканирующую электронную спектроскопию, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, рентгеноструктурную дифрактометрию, оптическую спектрофотометрию видимого и ультрафиолетового диапазона, спектроскопию комбинационного рассеяния, адсорбционный и гравиметрический анализ, измерение удельного сопротивления и фотокаталитической активности. Перечисленные исследования проведены на современном оборудовании, обладающем высокой точностью. Выводы диссертации аргументированы и отражают научные положения, вынесенные на защиту. Подготовленные с использованием результатов исследования материалы, представленные в авторских публикациях, получили положительные рецензии специалистов и опубликованы в высокорейтинговых изданиях, индексируемых международными наукометрическими базами данных.

#### **5. НАУЧНАЯ, ПРАКТИЧЕСКАЯ, ЭКОНОМИЧЕСКАЯ И СОЦИАЛЬНАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИИ С УКАЗАНИЕМ РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ**

*Научная значимость* результатов заключается в концептуальном развитии актуального научного направления в области нанотехнологий и наноматериалов для электроники и фотоники, состоящего в разработке физико-химических и технологических основ формирования нанокомпозитных материалов на основе оксида цинка, включающих другие оксидные полупроводники, пористый кремний, металлы, их соединения и углеродсодержащие компоненты.

*Практическая значимость* полученных в диссертации результатов заключается в совершенствовании существующих и разработке новых способов формирования нанокомпозитных материалов на основе оксида цинка, включающих другие оксидные полупроводники, пористый кремний, металлы, их соединения и углеродсодержащие компоненты, на основе которых были созданы люминофоры, излучающие белый свет с различной цветовой температурой, люминесцентные покрытия с широким диапазоном излучения, фотокаталитические покрытия с повышенной эффективностью, фоточувствительные пленки, способные регистрировать излучение ультрафиолетового диапазона, проводящие полупроводниковые пленки с пониженным удельным сопротивлением.

*Рекомендации по практическому использованию:* закономерности и принципы получения нанокомпозитных материалов на основе оксида цинка, включающих другие

оксидные полупроводники, пористый кремний, металлы, их соединения и углеродсодержащие компоненты, могут быть использованы в технологии изготовления различных приборов оптоэлектроники, фотовольтаики и микроэлектроники, фотокаталитических системах. Так, полученные тонкие пленки из легированного оксида цинка, обладающие пониженным удельным сопротивлением, могут быть использованы в прозрачной электронике и в качестве основы для фотоприемников ультрафиолетового диапазона, покрытия из нелегированного и легированного оксида цинка, демонстрирующие фото- и катодолюминесценцию с широким спектром излучения, охватывающим оптический диапазон, могут найти применения в устройствах отображения информации и сцинтилляционных детекторах, нанокompозитные материалы, включающие оксид цинка и оксиды других металлов, хорошо подходят для создания фотокаталитических покрытий и электродов систем накопления энергии, нанокompозитные материалы, в которые помимо оксида цинка также входят углеродсодержащие компоненты, подходят для создания фотокаталитических и антибактериальных покрытий.

*Экономическая значимость* полученных результатов состоит в развитии именно низкотемпературных и простых в реализации методов получения нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, не требующих сложной научно-технической материальной базы для внедрения в производство, а также отличающихся экологичностью и безопасностью, что указывает на их потенциальную конкурентоспособность и возможное участие в процессах импортозамещения.

*Социальная значимость* работы состоит в создании научной и технологической основы для совершенствования процесса подготовки специалистов в рамках обучения в профильных учреждениях высшего образования, осуществляющих подготовку по специальностям в области нанотехнологий и наноматериалов.

## **6. ОПУБЛИКОВАННОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИИ В НАУЧНОЙ ПЕЧАТИ**

По материалам диссертации опубликовано 32 научные работы, в число которых входит две главы в монографиях, 24 статьи в рецензируемых научных журналах, соответствующих пункту 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий, 6 статей в сборниках материалов конференций. Также результаты работы многократно представлялись на различных международных научно-технических конференциях.

## **7. СООТВЕТСТВИЕ ОФОРМЛЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ТРЕБОВАНИЯ ВАК РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, девяти глав, включающих выводы по каждой из них, заключения, списка использованных источников и

приложения. Общий объем диссертационной работы составляет 249 страниц. Диссертация оформлена в соответствии с действующими требованиями ВАК Республики Беларусь и отличается хорошим качеством текстового и графического материала.

Автореферат диссертации в рамках доступного ограниченного объема в полной мере отражает содержание диссертации.

## 8. СООТВЕТСТВИЕ НАУЧНОЙ КВАЛИФИКАЦИИ СОИСКАТЕЛЯ

Анализ содержания диссертации и публикаций, показывающих комплексный подход к проведенному научному исследованию, использование современных методов исследования, методика интерпретации полученных результатов и обоснования выводов, позволяют заключить, что научная квалификация соискателя Чубенко Евгения Борисовича соответствует ученой степени доктора физико-математических наук.

## 9. ЗАМЕЧАНИЯ И ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО ДИССЕРТАЦИИ

1. Процессы химического гидротермального и электрохимического осаждения, широко используемые в работе для формирования нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, не рассматриваются с точки зрения термодинамики.

2. В главе 5, посвященной механизмам и закономерностям формирования нанокompозитных материалов на основе матрицы пористого кремния и наночастиц оксида цинка, не совсем точно определена терминология для описания пористого кремния. В частности, не всегда ясно указано, что является *«внешней поверхностью»* слоя пористого кремния и каким образом соотносятся по толщине *«приповерхностная область»* и *«поверхностный слой»*.

3. В главе 4 при описании нанокompозитных материалов, включающих оксид цинка и оксиды других металлов, полученных электрохимическим методом, не определено, происходит ли формирование оксидов металлов в виде отдельных кристаллитов, состоящих из одной фазы, либо кристаллические фазы, соответствующие различным материалам, оказываются смешанными в объеме каждого отдельно взятого кристаллита.

Приведенные выше замечания не затрагивают основных положений и выводов, содержащихся в диссертации, и не снижают научной и практической ценности полученных результатов.

## 10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Чубенко Евгения Борисовича является законченной квалификационной научной работой, подготовленной соискателем самостоятельно, которая содержит новые научно-обоснованные результаты, совокупность которых является существенным вкладом в развитие направления исследований, связанных с нанотехнологией и наноматериалами, и

соответствует пунктам 20 и 21 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий. Содержание диссертации полностью соответствует отрасли физико-математические науки и паспорту специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники).

Чубенко Евгений Борисович заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук за концептуальное развитие актуального научного направления в области нанотехнологий и наноматериалов для электроники и фотоники, состоящее в разработке физико-химических и технологических основ формирования нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, включающих другие оксидные полупроводники, пористый кремний, металлы, их соединения и углеродсодержащие компоненты, методами химического гидротермального, электрохимического, золь-гель осаждения и термостимулированного пиролитического разложения/синтеза, установлении их морфологических, структурных, оптических, электрофизических и фотокаталитических свойств, что позволило разработать новые способы получения указанных нанокompозитных материалов и создать на их основе функциональные люминесцентные, фоточувствительные, фотокаталитические и антибактериальные покрытия с улучшенными параметрами.

Официальный оппонент,  
профессор Международного  
государственного экологического  
института имени А. Д. Сахарова  
Белорусского государственного университета,  
доктор физико-математических наук, профессор

С.А. Маскевич



С.А. Маскевича удостоверяю.  
консультант Леонова С.А.  
12. 20 23

Оргкомитет Чубенко Е.Б. 7  
11.17.2023

Совет по защите  
диссертаций при БГУИР  
«11» декабря 2023 г.  
Вх. № 05.02-11/241