

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

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 специальности и отрасли науки, по которым она представляется к защите

Диссертационная работа Чубенко Е.Б. посвящена разработке научных принципов и технологических методов формирования нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, пригодных для использования в инновационных приборах функциональной электроники, а также активных покрытиях для фотокатализа. Полученные результаты, обобщенные в выводах и положениях, выносимых на защиту, относятся к областям исследований, определенных следующими пунктами:

III.2.1. Процессы, закономерности и методы формирования наноструктур и наноструктурированных материалов; и

III.2.2. Свойства наноструктур и наноструктурированных материалов паспорта специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники) по физико-математической отрасли наук.

2. Актуальность темы диссертации

Оксид цинка является весьма перспективным полупроводниковым материалом для построения функциональных приборов электроники нового поколения, поскольку наряду с широкозонностью, обладает уникальным сочетанием физико-химических свойств и технологических возможностей. Наряду с востребованностью в микро- и нанoeлектронике, оксид цинка может использоваться при производстве широкого спектра приборов и покрытий – от фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии, светоизлучающих приборов (светодиодов, лазеров), до фотокаталитических систем очистки воды и антибактериальных покрытий. Это обуславливает повышенный интерес широкой научной общественности к исследованиям оксида цинка как в монокристаллическом, так и в наноструктурированном исполнении, особенно в последнее десятилетие.

Тема диссертационной работы Чубенко Е.Б. является, несомненно, актуальной, поскольку в ней решаются задачи, касающиеся важных фундаментальных и прикладных вопросов, связанных с разработкой низкотемпературных методов формирования и модификации слоев нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, их легирования различными примесями, включая переходные металлы, интеграцию с другими полупроводниками (в частности с пористым кремнием), а также проведением комплексных исследований физико-химических свойств сформированных слоев и приборных структур. Актуальность

диссертационной темы и своевременность ее выполнения подтверждается также ее соответствием приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2021-2025 годы (п.4, Указ Президента Республики Беларусь от 7 мая 2020 г. №156).

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

Полученные при выполнении диссертационной работы результаты и защищаемые научные положения являются новыми. Новизна определяется следующим:

- 1) установлены закономерности и механизмы формирования:
 - кристаллитов и тонких слоев оксида цинка методом химического гидротермального осаждения с использованием тонких зародышевых слоев, определяющих морфологию покрытий;
 - слоев нанокompозитных материалов на основе оксида цинка с оксидами других металлов методом катодного электрохимического осаждения, морфология которых определяется условиями осаждения, что позволяет изменять морфологию покрытий (массивы наностолбиков, пленки пластинчатых кристаллитов, сплошные покрытия) с высокой эффективной площадью поверхности;
 - наночастиц оксида цинка в матрице мезопористого кремния путем электрохимического осаждения и предложена модель токопереноса в слоях электролит-пористый кремний, что позволило повысить коэффициент заполнения пор наночастицами оксида цинка;
 - нанокompозитного материала на основе оксида цинка и аморфного углерода золь-гель методом с добавлением хлорида цинка, обеспечивающего каталитическое выделение углерода;
- 2) предложен новый способ синтеза трехкомпонентных нанокompозитных материалов (кристаллитов оксида и сульфида цинка, встроенных в матрицу графитоподобного нитрида углерода) основанный на пиролизическом разложении компонентов из твердой смеси, при этом состав и морфология нанокompозитов определяются температурой синтеза и молярным составом исходной смеси;
- 3) обнаружено, что экситоны, связанные с поверхностными акцепторными состояниями в сформированных золь-гель методом кристаллитах оксида цинка, определяют фотолюминесценцию в ближней ультрафиолетовой области, выход которой растет при уменьшении размеров кристаллитов за счет увеличения отношения площади их поверхности к объему;
- 4) выявлены механизмы, определяющие спектральный состав фотолюминесценции нанокompозитов, включающих кристаллиты оксида и сульфида цинка в матрице нитрида углерода, в зависимости от температуры их синтеза. Эти механизмы включают: увеличение ширины запрещенной зоны графитоподобного нитрида углерода с ростом температуры синтеза, уменьшение его массовой концентрации в составе нанокompозитного материала в результате постепенного термического

разложения, связанные с точечными дефектами излучательные переходы в кристаллитах оксида и сульфида цинка;

- 5) установлено, что путем введения в раствор для химического гидротермального осаждения примесей ионов переходных металлов возможно получение тонких пленок легированного оксида цинка на зародышевых слоях собственного оксида цинка, удельное сопротивление которых снижено на два порядка по сравнению с нелегированными пленками оксида цинка и изменяется под действием излучения ультрафиолетового диапазона с длиной волны 310 – 400 нм, что позволяет использовать их в качестве фоточувствительных структур;
- 6) определены химико-технологические условия получения фотокаталитических и антибактериальных нанокompозитных покрытий, обладающих на 12 – 16 % повышенной фотокаталитической активностью и более высокой цитотоксичностью (75 – 76 %) по сравнению с некомпозитными покрытиями, полученными в аналогичных условиях;

Сформулированные положения, выносимые на защиту, в полной мере отражают степень научной новизны полученных результатов.

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

Обоснованность и достоверность выводов и основных положений диссертации не вызывает сомнений, так как в их основе лежат экспериментальные данные, полученные при помощи комплекса взаимодополняющих методов исследования: растровой электронной микроскопии с микроанализом, рентгеновской дифрактометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии и других, с использованием современного высокоточного оборудования. Выводы и заключения не противоречат существующим научным положениям и находятся в согласии с результатами, опубликованными ранее в научно-технической литературе. Кроме того, достоверность основных результатов и выводов подтверждается их апробацией на международных научных конференциях с участием ведущих ученых соответствующего профиля и отрасли науки. Полученные результаты представлены в авторских работах, опубликованных в авторитетных отечественных и зарубежных научных журналах, практикующих рецензирование рукописей, а также в разделах монографии.

5. Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации с указанием рекомендаций по их использованию

Научная значимость работы определяется полученными новыми знаниями и установленными закономерностями и механизмами процессов формирования нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, включающих другие оксидные полупроводники, металлы, пористый кремний, углерод, нитрид углерода и сульфид цинка методами химического гидротермального, электрохимического, золь-гель осаждения, а также пиролитического разложения с последующей конденсацией и

кристаллизацией, установлением структурных, морфологических, оптических, электрофизических и фотокаталитических свойств полученных нанокompозитных материалов.

Практическая значимость диссертации состоит в возможности использования разработанных методов формирования нанокompозитных материалов на основе оксида цинка для производства устройств микро-, нано- и оптоэлектроники, а также фотовольтаических приборов и фотокаталитических систем, и, в частности, фоточувствительных структур на основе легированных пленок оксида цинка, демонстрирующих высокую чувствительность и быстродействие; люминофоров на основе нанокompозитных материалов, состоящих из кристаллитов оксида цинка и сульфида цинка, встроенных в матрицу графитоподобного нитрида углерода; фотокаталитических покрытий на основе нанокompозитных материалов оксид цинка/оксид меди и оксид цинка/аморфный углерод, полученных, соответственно, электрохимическим и золь-гель методами и демонстрирующих высокую фотокаталитическую активность.

Экономическая значимость определяется разработкой основ и принципов ряда низкотемпературных методов получения нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, отличающихся простотой и нетребовательностью к производственно-техническому оборудованию

Социальная значимость диссертации выражается в совершенствовании процесса обучения по соответствующим профильным направлениям и специальностям в учреждениях высшего образования, о чем свидетельствует существующее внедрение в учебный процесс. Кроме того, реализация разработок по созданию приборов функциональной электроники, перечисленных выше, позволят организовать их производство и создать дополнительные рабочие места.

6. Опубликованоность результатов диссертации в научной печати

По результатам работы опубликовано две главы в монографии, 24 статьи в научно-технических журналах, соответствующих пункту 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий, и 6 статья в сборниках материалов конференций. Общий объем публикаций по теме диссертации составляет 18,2 авторских листа. Приведенные в диссертации результаты исследования, выводы, положения и пункты заключения достаточно полно отражены в перечисленных публикациях.

7. Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК

Диссертационная работа и автореферат оформлены в соответствии с требованиями Инструкции ВАК Республики Беларусь по оформлению диссертации, автореферата и публикаций по теме диссертации. Работа написана понятным языком, хорошо оформлена и иллюстрирована, текст легко воспринимается.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы, включая заключение и положения, выносимые на защиту.

8. Замечания по диссертации

1. В главе 3 показано, что осаждение подслоя (буферного слоя) ZnO нанометровых толщин методом ALD позволяет затем формировать толстые слои легированного и нелегированного ZnO улучшенного структурного качества на последующей стадии химического гидротермального осаждения (более дешевого и технологичного метода). Как обсуждается в работе, это связано с тем, что буферные слои улучшают условия зародышеобразования и оказывают ориентирующее действие на рост кристаллитов последующего слоя. Можно предположить, что и при использовании других методов осаждения (электрохимического, золь-гель и др.) ALD-подслой окажет позитивную роль на качество слоев. Вместе с тем, в работе не приведены такие результаты и (или) не обсуждается, почему этот подход не пригоден при выращивании слоев ZnO другими методами.
2. На странице 116 утверждается, что «Поверхностный слой образован кристаллитами размером до 5–8 нм, для которых начинают действовать эффекты квантового ограничения, приводящие к увеличению ширины запрещенной зоны [378], что в свою очередь вызывает уменьшение собственной концентрации носителей заряда [379, с. 24]». При правильности общего вывода об уменьшении концентрации носителей заряда и верности последующих построений зонной диаграммы, причина этого эффекта указана неверно. А именно, формулы 5.3 и 5.4 получены для массивных полупроводников с непрерывной квадратичной зависимостью плотности квантовых состояний от энергии, тогда как кристаллиты нанометровых размеров имеют дискретные энергетические спектры. Возможно, уменьшение концентрации носителей заряда связано с уменьшением плотности энергетических состояний в квантоворазмерных элементах пористого кремния (стенки пор = квантовые ямы или нити, нанометровые кристаллиты на поверхности пор = квантовые точки).
3. На рис. 7.1 и 7.2 приведены спектры ФЛ от слоев нелегированного ZnO, осажденных химическим гидротермальным методом в одинаковых условиях (по крайней мере в тексте и подрисуночной подписи не указано иное), однако спектры ФЛ заметно различаются. На рис. 7.1 обсуждается происхождение пиков при 1.91 и 2.14 эВ, но ничего не говорится о практически столь же заметных пиках при ~2.55, ~2.6, ~2.8 и ~2.95 эВ. Непонятно также, почему эти пики не проявляются на рис. 7.2.
4. В работе достаточно подробно описано оборудование для осаждения слоев на основе ZnO различными методами, для исследования электрохимических и химических процессов. Вместе с тем, не приведены данные о точности осаждения материала по толщине и равномерности по площади. При описании исследовательских методов в разделах 2.5 и 2.6 очень подробно приводятся данные об их точности, разрешениях, погрешностях и т.д. Хотелось бы видеть такую же информацию и для

других методов в разделах 2.1-2.4. Альтернативно, на ряде рисунков можно было бы указать доверительные интервалы.

5. При общем высоком качестве описания и представления материала в тексте диссертации присутствуют досадные неточности, жаргонные выражения или опечатки:

- «приборов ... белого диапазона» (стр.6), «гранулы растворяются ... в перегретой суперкритической воде» (стр.25);
- формулы 5.3 и 5.4 записаны с опечатками;
- на рис. 5.7 край зоны проводимости обозначен E_{C0} вместо E_C ;
- на рис. 8.3 по оси ординат указан ток в мА, тогда как в тексте – в мкА;
- На стр. 167 и 172, а также на стр. 173 и 175 приведены различные рисунки, но с одинаковой нумерацией, соответственно рис. 7.14 и рис.7.19.

Следует отметить, что указанные замечания не затрагивают существа диссертации, не подвергают сомнению выводы и защищаемые положения, не снижают научную и практическую значимость диссертации, которую отличают большое количество экспериментального материала, оригинальность исследовательских методик и глубокий физический анализ результатов.

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

Анализ представленных в диссертационной работе результатов и положений, выносимых на защиту, выводов и рекомендаций, их новизна и актуальность, логичность и последовательность изложения, уровень научно-технических публикаций, несомненно указывает на то, что Чубенко Е.Б. является специалистом высокой квалификации, способным самостоятельно формулировать и решать фундаментальные и прикладные научные задачи. Диссертант в полной мере владеет современными экспериментальными методами выращивания полупроводниковых структур, исследования их структурно-фазовых, оптических, электрофизических и фотокаталитических свойств. Безусловно, что научная квалификация Чубенко Е.Б. соответствует ученой степени доктора физико-математических наук.

10. Заключение

Таким образом, диссертационная работа Чубенко Е.Б. «Формирование и свойства нанокompозитных материалов на основе оксида цинка» является самостоятельно выполненной завершенной квалификационной научной работой, которая отвечает требованиям ВАК Беларуси, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук в соответствии с Положением о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий и содержит новые научно обоснованные экспериментальные результаты, совокупность которых вносит вклад в концептуальное развитие важного научного направления в области нанотехнологии и наноматериалов для электроники и фотоники – физики и технологии нанокompозиционных полупроводниковых материалов на основе оксида цинка для создания инновационных приборов функциональной электроники и активных покрытий.

Автор диссертационной работы Чубенко Евгений Борисович заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники) за:

- установление закономерностей и механизмов формирования новых нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, в том числе интегрированных с оксидами других металлов, пористым кремнием, хлоридом цинка, аморфным углеродом и графитоподобным нитридом углерода

- разработку на этой основе инновационных технологических методов химического гидротермального, катодного электрохимического, пиролитического и золь-гель осаждения указанных нанокompозитных материалов, отличающихся улучшенными структурными, оптическими и электрофизическими характеристиками

- демонстрацию возможностей разработанных методов по формированию фоточувствительных резистивных структур, фотокаталитических покрытий с повышенной на 16% активностью, антибактериальных покрытий с повышенной до 75% эффективностью цитотоксического действия и других приборов функциональной электроники, фотовольтаических и люминисцентных приборов.

что является концептуальным развитием важного научного направления в области нанотехнологии и наноматериалов для электроники и фотоники – физики и технологии нанокompозиционных полупроводниковых материалов на основе оксида цинка для создания инновационных приборов функциональной электроники и активных покрытий.

Официальный оппонент,
профессор кафедры физической
электроники и нанотехнологий
Белорусского государственного университета,
доктор физико-математических наук, доцент

П.И. Гайдук

П.И. Гайдук

12.12.2023г.



Озкая Мел
12.12.2023

