

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Аль-Камали Марвана Фархана Саифа Хассана

«Формирование золь-гель методом высококремнеземистых мишеней с наночастицами меди и ее оксида для создания наноструктурированных пленок», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы

### 1. Соответствие диссертации специальности и отрасли науки, по которой она представлена к защите

Целью диссертационной работы Аль-Камали Марвана Фархана Саифа Хассана является установление физико-химических закономерностей формирования золь-гель методом высококремнеземистых мишеней, содержащих наночастицы меди и ее оксида, применяемых для получения наноструктурированных пленок на подложках из кремния и кварцевого стекла, определение их оптических и электрофизических свойств в зависимости от режимов формирования и состава, емкостных, резистивных и фотоэлектрических свойств тонкопленочных структур для фотоэлектрических элементов, в том числе для датчиков интенсивности солнечного излучения. В работе исследовались закономерности формирования золь-гель методом высококремнеземистых мишеней состава  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  и  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ , синтезированных и получаемых из них наноструктурированных пленок  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  и  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ , их физико-химические свойства, закономерности изменения морфологии, фазового состава, оптических и электрофизических свойств, а также области их возможного использования.

В результате проведенных экспериментальных исследований Разработана методика формирования композиционных микропорошков золь-гель методом состава  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  и  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ , содержащих медь в атомном отношении  $\text{Si} : \text{Cu} =$  от 1 : 0,10; до 1 : 0,50, получены таблетированные мишени, предназначенные для высокоэнергетического распыления; установлен механизм распределения соединений меди в структуре формируемых ксерогелей, включающий условия сушки и последующей термообработки  $\text{SiO}_2$ -матрицы в контролируемой газовой среде, позволяющий перераспределять концентрацию вводимой меди по объему ксерогельной заготовки; определены структурные и оптические свойства тонких пленок (толщиной ~ 100 нм), сформированных ионно-лучевым распылением и импульсным лазерным испарением мишеней на основе микропорошков пирогенного кремнезема, содержащих соединения меди; предложена модель распределения ионов меди в структуре высококремнеземистой матрицы и сформированной пленке по результатам комплексных исследований (оптических, структурных и данных масс-спектрометрии твердотельных образцов).

Полученные научные и практические результаты диссертации Аль-Камали М. Ф. С. Х. соответствуют пунктам III.1.1 и III.1.3 паспорта специальности

05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы и отрасли науки – технические науки (утвержденного Приказом ВАК Республики Беларусь от 12 сентября 2019 № 205).

Таким образом, диссертационная работа Аль-Камали М. Ф. С. Х. «Формирование золь-гель методом высококремнеземистых мишеней с наночастицами меди и ее оксида для создания наноструктурированных пленок» полностью соответствует специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (технические науки).

## **2. Актуальность темы диссертации**

В настоящее время бурно развивающимся направлением в технологии формирования покрытий является разработка новых материалов и технологии для получения наноструктурированных покрытий, реализующих механизмы плазмонного и экситон-плазмонного поглощения даже при небольших толщинах слоев, что является актуальным направлением в области создания тонкопленочных материалов для квантовой электроники и оптоэлектроники.

Тема диссертации соответствует приоритетному направлению фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2021–2025 годы, содержащемуся в Указе Президента Республики Беларусь №156 от 07.05.2020: «1. Цифровые информационно-коммуникационные и междисциплинарные технологии и основанные на них производства: лазерные, плазменные, оптические технологии и оборудование; 4. Машиностроение и инновационные материалы: композиционные и многофункциональные материалы».

Таким образом, тема диссертационного исследования Аль-Камали М. Ф. С. Х. является актуальной.

## **3. Степень новизны результатов, полученных в диссертации, и научных положений, выносимых на защиту**

Основные результаты и научные положения диссертации являются новыми и полученными автором впервые. Наиболее значимые из них:

1. Разработана методика формирования композиционных микропорошков золь-гель методом состава  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  и  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ , содержащих медь в атомном отношении  $\text{Si} : \text{Cu} =$  от 1 : 0,10; до 1 : 0,50, позволяющая гомогенно распределять вещества-допанты в структуре  $\text{SiO}_2$ -матрицы, пригодных для получения таблетированных мишеней, предназначенных для высокоэнергетического распыления, в том числе мишеней, содержащих ионы Ni, Zn, комбинации Cu, Ni, Zn, что позволило формировать материалы заданного стехиометрического состава.

2. Установлен механизм распределения соединений меди в структуре формируемых ксерогелей, включающий условия сушки и последующей термообработки  $\text{SiO}_2$ -матрицы в контролируемой газовой среде, что позволило

перераспределять концентрацию вводимой меди по объему ксерогельной заготовки. Показано, что фазовый состав композита сохраняет  $\text{SiO}_2$ -матрицу в аморфном состоянии, а  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}^0$  представляют соответствующие кристаллические модификации.

3. Определены структурные и оптические свойства тонких пленок (толщиной  $\sim 100$  нм), сформированных ионно-лучевым распылением и импульсным лазерным испарением мишеней на основе микропорошков пирогенного кремнезема, содержащих соединения меди. Морфология поверхности пленки в целом показывает интегральную однородность и фактически не зависит от состава газовой среды, при этом наблюдается некоторая «зернистость» поверхности покрытия, что характерно для распыления пористых мишеней, состоящих из агломератов или доменных структур.

4. Основываясь на анализе оптических параметров полученных пленок в зависимости от среды распыления, показано, что в инертной среде в пленке формируется большая концентрация глобулярного  $\text{CuO}$  сфероидальной формы; выявлено также восстановление оксида меди до  $\text{Cu}^+$  и, возможно, до  $\text{Cu}^0$ , о чем свидетельствует изменение  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$ , подтверждающееся увеличением оптической ширины запрещенной зоны тонких пленок  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  от 3,91 до 3,97 эВ при увеличении содержания кислорода в  $\text{Ar}/\text{O}_2$  смеси газов.

5. Предложена модель распределения ионов меди в структуре высококремнеземистой матрицы и сформированной пленке по результатам комплексных исследований (оптических, структурных и данных масс-спектрометрии твердотельных образцов) и построить трехмерную химическую топографию распределения меди в структуре пленки, объяснить появление в ней эффекта поверхностного плазмонного резонанса, связанного с формированием наночастиц  $\text{Cu}^0$  сферической формы.

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

Обоснованность и достоверность научных результатов и выводов, содержащихся в диссертационной работе, подтверждается использованием современных экспериментальных методик исследования и оборудования, обеспечивающих высокую точность измерений экспериментальных данных. Полученные новые научные результаты не противоречат фундаментальным знаниям в области физики и химии полупроводников. Все выводы по результатам исследований логически структурированы, четко сформулированы, что подтверждает их обоснованность и достоверность.

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

**Научная значимость** результатов работы состоит в установлении механизма распределения меди и ее оксида в структуре формируемых ксерогелей, что позволило разработать режимы по управлению концентрацией вводимой меди по объему ксерогельной заготовки и разработать методику формирования золь-гель методом композиционных микропорошков состава  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  и  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ , содержащих медь в мольном отношении  $\text{Si} : \text{Cu} = 1 : 0,10$  до  $1 : 0,50$  с гомогенно распределенными веществами-допантами в структуре  $\text{SiO}_2$ -матрицы. По результатам выполнения комплексных исследований (электрофизических, оптических, структурных и масс-спектрометрического анализа) построена модель распределения ионов меди в высококремнеземистой матрице и формируемых пленках, позволившая построить трехмерную химическую топографию распределения меди в структуре пленки и объяснить появление в ней плазмонного эффекта, связанного с наночастицами  $\text{Cu}^0$  сферической формы.

**Практическая значимость** результатов диссертационного исследования заключается в том, что разработанные технологические процессы позволяют получать высококремнеземистые порошки содержащие гомогенно распределенные в матрице ионы  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$  и их комбинации пригодные для получения мишеней для нанесения пленок ионно-лучевым распылением и импульсным лазерным испарением, перспективных для использования в микро- и наноэлектронике при разработке технологий изготовления перспективного класса функциональных тонких пленок как защитного назначения, так и в качестве эффективных сенсоров интенсивности солнечного излучения. Кроме того, показано, что антибактериальная активность формируемых  $\text{SiO}_2$ -ксерогелей, допированных  $\text{Cu}^0$ , позволяет предложить их в качестве биологически активных антимикробных агентов.

**Экономическая значимость** результатов диссертационного исследования состоит в том, что полученные пленки могут быть использованы в качестве защитных покрытий, эффективных сенсоров интенсивности солнечного излучения и как элементы в микросхемах в качестве затворов полевых транзисторов. На базе апробированной технологии получения высококремнеземистых мишеней разработана техническая документация на лабораторный технологический процесс приготовления микропорошка, легированного ионами переходных металлов, получены таблетированные мишени для ионного распыления диаметром от 10 до 80 мм и толщиной от 3 до 10 мм, разработана установка и режимы восстановления оксидов металлов до металлического состояния в потоке водорода в температурном интервале от 300 до 800 °С.

**Социальная значимость** результатов диссертационного исследования заключается в использовании результатов диссертационного исследования при подготовке специалистов по специальностям материаловедения, технологов и электронщиков.

## **6. Полнота опубликования основных положений, результатов диссертации в научной печати**

Результаты диссертационных исследований, изложенные в диссертации и автореферате, положения в диссертации, выносимые на защиту, достаточно полно отражены в публикациях. Соискателем опубликовано 29 научных работ в соавторстве, соответствующих п. 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, включая 9 статей в рецензируемых научных журналах (5, из которых, в журналах по научному направлению – нанотехнологии и наноматериалы), 17 статей в сборниках материалов конференций, семинаров, 3 тезиса докладов в сборниках тезисов докладов конференций и семинаров.

## **7. Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК**

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями Инструкции о порядке оформления квалификационной научной работы (Диссертации) на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук, автореферата и публикаций по теме диссертации, утвержденной Постановлением ВАК от 28 февраля 2014 г. № 3.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы, включает выводы и положения, которые выносятся на защиту.

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

Качество изложения материала диссертации, точность и логичность сделанных в работе выводов, высокий научный уровень публикаций, в которых содержатся основные результаты диссертационной работы свидетельствуют о высоком уровне научной квалификации автора Аль-Камали Марвана Фархана Саифа Хассана, который соответствует ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы.

## **9. Недостатки диссертационной работы**

В качестве недостатков диссертационной работы необходимо отметить следующие:

1. В главе 2 на стр. 39 в таблице 2.1 приводятся характеристики аэросилов не только украинского производства, но и немецкого марки Т30, хотя в дальнейших научных исследованиях при разработке методики получения микропорошков использовался только пирогенный диоксид кремния (аэросил) марки А-380. Поэтому достаточно было привести только характеристики данного нанопорошка диоксида кремния.

2. В главе 3 на стр. 61 и на стр.9 автореферата написано, что «наблюдается уменьшение удельной поверхности микросфер с 155 до 129 м<sup>2</sup>/г», хотя в диссертации не приводится методика получения микросфер, а только описывается получение микропорошков из ксерогелей путем их размола в планетарной мельнице «Пульвиризетт 5», что позволяет гомогенно распределять наночастицы меди в структуре SiO<sub>2</sub>-матрицы.
3. В главе 3 на стр.61 и на стр.9 автореферата также указано, что «...что уменьшение удельной поверхности ксерогелей соответствует росту размера первичных частиц аэросила (марки А-380) с 5 до 15 нм». Но размер первичных частиц аэросила зависит только от технологических режимов его получения. Первичные частицы далее могут связываться между собой и образовывать агломераты, что и подтверждается на рис.3.8, где приводятся СЭМ изображения поверхности ксерогелей, термообработанных при различных температурах. Уменьшение удельной поверхности происходит из-за усадки ксерогелей в процессе их термообработки и как следствие – уменьшения размера пор и удельной поверхности.
4. В выводах к главе 4 на стр. 102 и на стр. 16 в автореферате автор пишет «...мишеней на основе микропорошков пирогенного кремнезема, содержащих...». Микропорошки изготавливались из наноразмерных порошков пирогенного кремнезема, а потом уже использовались для прессования мишеней.

Указанные замечания в целом не снижают научной и практической значимости диссертации.

## 10. Заключение

Диссертация Аль-Камали Марвана Фархана Саифа Хассана на тему «Формирование золь-гель методом высококремнеземистых мишеней с наночастицами меди и ее оксида для создания наноструктурированных пленок», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, является научной работой, самостоятельно подготовленной соискателем. Её содержание соответствует специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы, удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в области технических наук.

В соответствии с требованиями п. 21 Положения ВАК Беларуси «О присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий» Аль-Камали Марван Фархан Саиф Хассан заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук за получение новых научно-обоснованных экспериментальных результатов в области наноматериалов и нанотехнологий, включающих:

1. Разработку золь-гель метода формирования композиционных микропорошков заданного стехиометрического состава (SiO<sub>2</sub> : CuO и SiO<sub>2</sub> : Cu<sup>0</sup>)

на основе наноразмерного пирогенного кремнезема для получения таблетированных мишеней, предназначенных для высокоэнергетического распыления.

2. Разработку методики, позволяющей гомогенно распределять вещества-допанты в структуре  $\text{SiO}_2$ -матрицы (путем ее размола до состояния микродисперсных порошков), а также методы формирования нанокмполитов заданной геометрической формы и состава. Установление механизма распределения соединений меди в структуре формируемых ксерогелей, включающем условия сушки и последующей термообработки  $\text{SiO}_2$ -матрицы в контролируемой газовой среде, что позволило перераспределять концентрацию вводимой меди по объему ксерогельной заготовки. При этом фазовый состав нанокмполита сохраняет  $\text{SiO}_2$ -матрицу в аморфном состоянии, а  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}^0$  представляют соответствующие кристаллические модификации.

3. Определенных экспериментально структурных и оптических свойств тонких пленок (толщиной  $\sim 100$  нм), сформированных ионно-лучевым распылением и импульсно-лазерным испарением мишеней на основе высококремнеземистых нанокмполитов, содержащих соединения меди.

4. Установлении снижения диэлектрической проницаемости пленок  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  в интервале частот 10 кГц–1 МГц. Показано, что в инертной среде в пленке формируется большая концентрация глобулярного  $\text{CuO}$  сфероидальной формы; выявлено также восстановление оксида меди до  $\text{Cu}^+$  и, возможно, до  $\text{Cu}^0$ , о чем свидетельствует изменение  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$ , подтверждающееся увеличением оптической ширины запрещенной зоны тонких пленок  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  от 3,91 до 3,97 эВ при увеличении содержания кислорода в  $\text{Ar}/\text{O}_2$  смеси газов.

5. Предложенную модель распределения наночастиц меди в структуре высококремнеземистой матрицы и сформированной пленке по результатам комплексных исследований (оптических, структурных и данных масс-спектрометрии твердотельных образцов) позволившую построить трехмерную химическую топографию распределения меди в структуре пленки, объяснить появление в ней эффекта поверхностного плазмонного резонанса, связанного с формированием наночастиц  $\text{Cu}^0$  сферической формы.

Заведующий кафедрой оптики  
учреждения образования «Гомельский  
государственный университет  
имени Ф. Скорины», кандидат  
физико-математических наук,  
доцент

В.Е.Гайшун

Подпис: *В.Е. Гайшун*  
ЗАВЯРАЮ  
Начальник аддзела кадраў  
установы адукацыі "Гомельскі дзяржаўны  
універсітэт імя Францыска Скарыны"



*В.Е. Гайшун*  
21.11.2022