

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

Тема представленной диссертационной работы Чубенко Евгения Борисовича и ее содержание соответствует паспорту специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники) и отрасли наук – физико-математические науки, включая следующие пункты:

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

III.2.2 «Свойства наноструктур и наноструктурированных материалов»;

III.2.7 «Процессы и эффекты взаимодействия наноструктур и наноматериалов с излучениями различной природы».

2. Актуальность темы диссертации

Актуальность темы диссертационной работы определяется научным и практическим интересом к исследованию методов получения, свойств и применений полупроводниковых оксидов, наноструктур и нанокompозитных материалов на их основе. Такие материалы в настоящее время востребованы в оптоэлектронике, фотовольтаике и нанoeлектронике для создания функциональных покрытий и активных слоев. Оксид цинка относится к полупроводниковым оксидам с большой шириной запрещенной зоны, соответствующей ультрафиолетовому диапазону электромагнитного излучения. Поэтому он хорошо подходит для создания светоизлучающих устройств и люминофоров синего, ультрафиолетового и белого диапазона, прозрачных проводящих электродов для оптоэлектронных и фотовольтаических приборов и устройств, активных поглощающих слоев в фотоприемниках ультрафиолетового диапазона различного типа. Также оксид цинка находит применение в фотокаталитических устройствах и системах. Легирование оксида цинка и включение его в состав нанокompозитных материалов и гетероструктур позволяет расширить его области применения. Это дает возможность добиться более эффективного

разделения носителей заряда, расширить спектр поглощения излучения, повысить электропроводность, изменить спектральный состав излучаемого света фото-, катодо- и электролюминесценции. Несмотря на большой объем проводящихся в настоящее время исследований в этом направлении, практическое применение оксида цинка и композитных материалов на его основе до сих пор ограничено из-за отсутствия единых представлений о закономерностях формирования данных материалов и управления их свойствами.

Проведенные автором диссертационной работы в рамках данной проблемы комплексные исследования закономерностей и механизмов формирования различными низкотемпературными методами нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, включающих оксиды других металлов, металлы, пористый кремний, аморфный углерод, нитрид углерода или сульфид цинка, разносторонний анализ свойств полученных материалов, позволили автору развить подходы к формированию покрытий и функциональных слоев на их основе. Практическая направленность разработанных подходов подтверждается созданными на основе полученных нанокompозитных материалов, включающих оксид цинка, люминофорами с различным спектром свечения, фотоприемниками ультрафиолетового диапазона, фотокаталитическими и антибактериальными покрытиями.

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

Основные результаты и научные положения диссертации являются новыми и получены автором впервые. К наиболее значимым могут быть отнесены следующие.

1. Исследованы закономерности и механизмы формирования поликристаллических покрытий из собственного и легированного переходными металлами оксида цинка методом гидротермального осаждения с использованием зародышевых слоев нелегированного оксида цинка, нанесенных на поверхность подложки методом послойного атомного осаждения. Использование зародышевого слоя позволило получить такие покрытия, как на полупроводниковых кремниевых подложках, так и на диэлектрических слоях аморфного диоксида кремния. Показано, что изменение толщины зародышевого слоя от 2 до 20 нм дает возможность контролировать морфологию формируемых покрытий, получать массивы нанокристаллов и сплошные пленки полупроводника.

2. Исследованы закономерности и механизмы процесса электрохимического формирования нанокompозитных материалов на основе оксида цинка и оксидов меди, никеля или кобальта в растворах, содержащих

сульфат-ионы, позволившие получить покрытия с развитой морфологией, отличающиеся повышенной площадью поверхности за счет образования пластинчатых кристаллитов диаметром до 1–2 мкм и толщиной 10–20 нм.

3. Разработана модель токопереноса в слоях мезопористого кремния, полученных методом электрохимического анодирования сильнолегированных пластин монокристаллического кремния, которая учитывает наличие и состояние обеднения тонкого поверхностного низкопористого слоя, обладающего высоким электрическим сопротивлением, которая позволила сформировать нанокompозитные материалы, включающие оксид цинка и пористый кремний с высоким коэффициентом заполнения пор.

4. Разработан новый способ и механизм формирования нанокompозитных материалов на основе оксида цинка и углерода золь-гель методом, отличающийся использованием хлорида цинка, который добавляется в исходный золь на основе изопропилового спирта, моноэтаноламина и ацетата цинка, что позволяет в одном процессе получить покрытия, состоящие из аморфного углерода с включением наночастиц кристаллического оксида цинка размером 50–150 нм.

5. Разработан новый способ и механизм образования трехкомпонентных нанокompозитных материалов, состоящих из оксида цинка, сульфида цинка и графитоподобного нитрида углерода и получаемых методом термического разложения твердофазной смеси ацетата цинка и тиокарбамида (тиомочевины) с последующим взаимодействием продуктов их разложения. Обоснована и показана возможность управления составом таких трехкомпонентных нанокompозитных материалов путем изменения количественного соотношения исходных веществ в твердофазной смеси и температуры процесса термической обработки.

6. Установлено, что фотолюминесценция в ближнем ультрафиолетовом диапазоне кристаллитов оксида цинка в сформированных золь-гель методом покрытиях преимущественно определяется экситонами, связанными на акцепторных поверхностных состояниях, концентрация которых по отношению к концентрации точечных дефектов в объеме полупроводника растет при уменьшении размера кристаллитов, что обусловлено возрастанием соотношения площади их поверхности к их объему.

7. Установлены механизмы, которые определяют спектральную характеристику фотолюминесценции трехкомпонентных нанокompозитных материалов, состоящих из оксида цинка, сульфида цинка и графитоподобного нитрида углерода, полученных при различной температуре. Они включают изменение ширины запрещенной зоны графитоподобного нитрида углерода при изменении температуры синтеза, процессы излучательной рекомбинации в кристаллитах оксида цинка

и сульфида цинка, связанные с глубокими центрами, термическое разложение графитоподобного нитрида углерода и уменьшение его концентрации в нанокompозитном материале при высоких температурах синтеза.

8. Показано, что электропроводность наноструктурированных пленок оксида цинка, легированных никелем и кобальтом, полученных гидротермальным методом осаждения, контролируется концентрацией легирующей примеси в исходном растворе и может быть снижена по сравнению с электропроводностью пленок собственного оксида цинка на два порядка до $2,47 \cdot 10^{-2}$ Ом·см.

9. Определены физико-технологические параметры процессов получения фотокаталитических покрытий на основе нанокompозитных материалов оксид цинка/оксид меди электрохимическим методом, а также оксид цинка/углерод золь-гель методом, демонстрирующих повышенную на 12 – 16 % фотокаталитическую активность по отношению к органическим красителям по сравнению с покрытиями из собственного беспримесного оксида цинка, полученными теми же методами при аналогичных условиях.

10. Определены физико-технологические параметры процессов получения фотокатализаторов на основе трехкомпонентных нанокompозитных материалов, состоящих из оксида цинка, сульфида цинка и графитоподобного нитрида углерода, обладающих цитотоксичностью по отношению к грамотрицательным микроорганизмам, таким как кишечная палочка, демонстрирующих более высокую эффективность по сравнению с беспримесным графитоподобным нитридом углерода, достигающую при облучении светом ультрафиолетового диапазона 75–76 %.

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

Обоснованность и достоверность научных результатов и выводов, содержащихся в диссертационной работе, подтверждается использованием современных теоретических и экспериментальных методик исследования и оборудования, обеспечивающего достаточно высокую точность измерений. Полученные новые научные результаты не противоречат фундаментальным принципам физики твердого тела, физики полупроводников, химии, электрохимии, оптической спектроскопии и не противоречат данным, опубликованным другими авторами в данной области исследования. Полученные выводы аргументированы, подтверждены результатами проведенных теоретических и экспериментальных исследований и отражают научные положения, выносимые на защиту. Подготовленные на основе полученных научных результатов статьи в научно-технических журналах,

главы в монографиях и статьи в сборниках трудов научных конференций опубликованы в рецензируемых изданиях и получили положительную оценку специалистов.

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

Научная значимость результатов диссертации заключается в установлении новых закономерностей, механизмов и моделей, описывающих процессы гидротермального, электрохимического, золь-гель формирования и термического разложения синтеза нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, включающих также оксиды других металлов, металлы, пористый кремний, аморфный углерод, нитрид углерода или сульфид цинка, и установлении структурных, оптических, электрофизических и фотокаталитических свойств полученных материалов, что внесло вклад в развитие востребованного в настоящее время научного направления в области нанотехнологий и наноматериалов, касающегося получения наноструктурированных покрытий с контролируемыми свойствами на основе широкозонных оксидных полупроводников для изготовления функциональных, светоизлучающих и фотокаталитических покрытий.

Практическая значимость полученных результатов состоит в разработке на основе установленных закономерностей и механизмов:

1) технологических режимов гидротермального осаждения тонких пленок собственного и легированного переходными металлами оксида цинка, электропроводность которых изменяется под воздействием излучения ультрафиолетового диапазона, что использовано для создания светочувствительных структур ультрафиолетового диапазона;

2) фотокаталитических покрытий из нанокompозитных материалов оксид цинка/оксид меди, полученных методом электрохимического осаждения, и оксид цинка/углерод, полученных золь-гель методом, обладающих повышенной фотокаталитической активностью по отношению к органическим контаминирующим веществам по сравнению с покрытиями из собственного беспримесного оксида цинка, что может быть использовано для создания фотокаталитических систем очистки водных сред;

3) антибактериальных фотокаталитических покрытий из трехкомпонентных нанокompозитных материалов, включающих оксид цинка, сульфид цинка и графитоподобный нитрид углерода, обладающих повышенной цитотоксичностью по отношению к грамотрицательным микроорганизмам, что также может быть использовано для создания фотокаталитических систем очистки водных сред;

4) технологических режимов получения люминофоров, излучающих белый свет, с контролируемой цветовой температурой на основе трехкомпонентных нанокompозитных материалов, включающих оксид цинка, сульфид цинка и графитоподобный нитрид углерода, что может быть использовано в источниках света, устройствах индикации и отображения информации.

Экономическая значимость полученных результатов состоит в разработке принципов использования низкотемпературных методов получения нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, содержащих также оксиды других металлов, металлы, пористый кремний, аморфный углерод, нитрид углерода или сульфид цинка, включающих гидротермальное и электрохимическое осаждение, золь-гель и термическое разложение/синтез, существенными преимуществами которых являются простота реализации и низкие затраты, а также направленность прикладных результатов работы на решение экологических и энергетических задач.

Социальная значимость состоит в использовании результатов диссертационной работы в учебном процессе учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» на кафедре микро- и наноэлектроники.

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

Результаты научных исследований, изложенные в диссертации, положения, выносимые на защиту, и выводы достаточно полно отражены в публикациях соискателя, в перечень которых входят 32 научные работы, соответствующие п. 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий, включая 2 главы в коллективных монографиях, 24 статьи в рецензируемых научно-технических журналах, 6 статей в сборниках материалов конференций.

7. Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК Республики Беларусь

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями инструкции о порядке оформления диссертации, диссертации в виде научного доклада, автореферата диссертации и публикаций по теме диссертации, утвержденной постановлением ВАК Республики Беларусь от 28.02.2014 № 3 (в редакции постановления ВАК Республики Беларусь от 22.08.2022 № 5).

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

8. Замечания и предложения по диссертации

В качестве основных замечаний по диссертационной работе следует выделить следующие:

1). В описании научной новизны (стр. 13 диссертации) использованы не совсем удачные формулировки и не приводятся численные значения параметров. В частности, в пункте 7 указано: *«Дано объяснение взаимосвязи спектрального распределения интенсивности фотолюминесценции со структурой и температурой синтеза нанокompозитных материалов...»*. Однако, очевидно, что в данном случае речь идет не о взаимосвязи, то есть взаимном влиянии, а об определяющей роли температуры синтеза в формировании состава, структуры и фотолюминесценции получаемых материалов. Обратное взаимное влияние в данном случае исключено. Также в пункте 8 не указано, насколько низким было полученное удельное сопротивление наноструктурированных пленок легированного оксида цинка, а в пункте 9 и 10 не указано, насколько именно была повышена фотокаталитическая активность материалов.

2). В тексте диссертационной работы указаны определенные экспериментальным методом значения толщины полученных пленок, геометрических размеров кристаллитов, удельного сопротивления сформированных нанокompозитных материалов и других параметров, однако не указаны погрешности измерений данных величин.

3). Из текста диссертации следует, что предложенная в главе 5 модель может быть использована только для описания процесса токопереноса при катодном электрохимическом осаждении оксида цинка в пористой кремний одного структурного типа – мезопористый кремний, полученных методом электрохимического анодного травления высоколегированных пластин монокристаллического кремния электронного типа проводимости. Не указаны границы применимости данной модели и не отмечено, может ли она использоваться для описания процесса токопереноса в других типах пористого кремния.

4). В главе 9 не приводится прямое сравнение достигнутых значений фотокаталитической активности полученных в работе нанокompозитных материалов с результатами, опубликованными другими исследователями. Показано только относительное увеличение эффективности по сравнению с однокомпонентными покрытиями, также полученными автором диссертации.

Однако, указанные замечания не снижают общей научной и практической значимости диссертационной работы.

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

Анализ содержания диссертации, основные научные результаты, их новизна и актуальность, а также качество изложенного материала, точность и логичность выводов, высокий научный уровень публикаций, в которых представлены основные результаты диссертационной работы, свидетельствуют о высоком уровне научной квалификации автора, который соответствует ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники).

10. Заключение

Диссертационная работа Чубенко Евгения Борисовича «Формирование и свойства нанокompозитных материалов на основе оксида цинка», представленная на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, является законченной квалификационной научной работой, самостоятельно подготовленной соискателем, которая по уровню научной новизны и практической значимости удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий, а ее автору может быть присуждена ученая степень доктора физико-математических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники) **за развитие** актуального научного направления нанотехнологии и наноматериалов для электроники и фотоники, состоящее в разработке физико-технологических принципов и закономерностей получения нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, включающих также оксиды других металлов, металлы, пористый кремний, аморфный углерод, нитрид углерода или сульфид цинка, методами гидротермального, электрохимического, золь-гель осаждения и термостимулированного разложения/синтеза, которые позволили получить новые функциональные, светоизлучающие и фотокаталитические покрытия на их основе, а именно:

1. Установление закономерностей формирования и механизмов, определяющих морфологию покрытий из собственного и легированного переходными металлами оксида цинка методом химического гидротермального осаждения на подложки с зародышевыми слоями собственного оксида цинка различной толщины;

2. Установление закономерностей формирования и механизмов, определяющих морфологию покрытий из нанокompозитных материалов на основе оксида цинка и оксидов меди, никеля или кобальта, формируемых

электрохимическим методом, позволяющих увеличить удельную площадь поверхности на два–три порядка по сравнению с планарными подложками;

3. Разработку модели токопереноса в матрице пористого кремния в процессе электрохимического осаждения в нее оксида цинка, учитывающую состояние и электропроводность низкопористого поверхностного слоя, что позволило получить нанокompозитные материалы оксид цинка/пористый кремний с высоким коэффициентом заполнения;

4. Разработку способа и установление механизма одностадийного формирования нанокompозитных материалов на основе наночастиц оксида цинка, включенных в матрицу аморфного углерода, путем введения хлорида цинка в стандартный золь для получения беспримесного оксида цинка.

5. Разработку способа и установление механизма одностадийного получения нанокompозитных материалов, включающих оксид цинка, сульфид цинка и графитоподобный нитрид углерода, методом термического разложения твердофазной смеси ацетата цинка и тиокарбамида с последующей полимеризацией и кристаллизацией продуктов их разложения;


6. Обнаружение зависимости увеличения интенсивности экситонной фотолюминесценции при комнатной температуре от размерности нанокристаллитов оксида цинка, полученных золь-гель методом.

7. Выявление изменений спектрального состава фотолюминесценции нанокompозитных материалов, включающих оксид цинка, сульфид цинка и графитоподобный нитрид углерода, в зависимости от температуры синтеза.

8. Разработку способа снижения и обеспечения стабильности удельного сопротивления полученных гидротермальным методом тонких пленок оксида цинка, обладающих чувствительностью к излучению ультрафиолетового диапазона, путем легирования переходными металлами непосредственно в процессе синтеза;

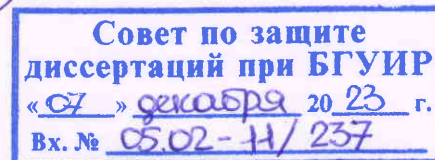
9. Разработку способа формирования нанокompозитных материалов оксид цинка/оксид меди, оксид цинка/углерод и оксид цинка/сульфид цинка/графитоподобный нитрид углерода, демонстрирующих повышенную фотокаталитическую и антибактериальную активность под воздействием излучения видимого и ультрафиолетового диапазона.

Официальный оппонент,
главный научный сотрудник
лаборатории микро- и наносенсорики
государственного научно-производственного
объединения «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,
доктор физико-математических наук, доцент

 И.В. Гасенкова



 С.В. Фроконов



 Е.Б. 07.12.2022