

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Чукавина Андрея Игоревича** «Локальная атомная структура и оптические свойства наноструктур на основе твердых растворов  $ZnS_xSe_{1-x}$  в матрицах пористого  $Al_2O_3$ », представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Наноконпозиты, отличаясь своими свойствами от свойств объемных материалов, могут быть использованы в качестве основы для новых материалов с уникальными электрическими или оптическими свойствами. Эти свойства определяются как размером и формой, так и степенью упорядочения наночастиц. Особый интерес представляют наноструктуры полупроводниковых твердых растворов сформированных в пространственно упорядоченной диэлектрической матрице. Их физические свойства возможно варьировать как путём изменения химического состава твёрдых растворов, так и варьированием параметров диэлектрической матрицы (латеральные размеры пор, степень упорядочения пор, материал диэлектрика). В диссертационной работе проведён критический обзор и анализ современного состояния проблематики в соответствии с целями и задачами, изложенными в диссертации. Автор проанализировал методы получения наноструктур твердых растворов  $ZnS_xSe_{1-x}$  с заданным составом, структурой и морфологией, в том числе с применением темплатного метода с использованием пористого оксида алюминия (ПАОА) в качестве матрицы-шаблона. Проведенный автором анализ показал, что в современной литературе отсутствуют разработанные методики по формированию наноструктур твердого раствора  $ZnS_xSe_{1-x}$  пространственно-упорядоченно расположенных в диэлектрической матрице. В связи с этим диссертационная работа Чукавина А.И., которая посвящена поиску закономерностей влияния состава твердых растворов  $ZnS_xSe_{1-x}$  и размеров пор матрицы пористого оксида алюминия на морфологию, локальную атомную структуру и оптические свойства наноконпозитов на основе твердых растворов  $ZnS_xSe_{1-x}$  в матрицах пористого анодного оксида алюминия, является **актуальной**.

Для решения сформулированных в диссертационной работе задач используется комплекс экспериментальных методов: EXAFS-спектроскопия, рентгеновская дифракция, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, УФ-ВИД-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия. Рентгеновские дифракционные исследования показали, что структура полученных твердых растворов  $ZnS_xSe_{1-x}$  – смесь кубической фазы типа сфалерит с гексагональной структурой вюрцита с преобладанием сфалеритной фазы. Также на основе данных рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано, что атомная концентрация Zn, S и Se в исследуемых образцах твердых растворов  $ZnS_xSe_{1-x}$  изменяется пропорционально численным значениям мольной доли  $x$  в исходной смеси порошков, что позволяет утверждать о конгруэнтном характере испарения соединений ZnS и ZnSe и контролировать состав твердого раствора.

Автором были получены параметры локального атомного окружения атомов Se и Zn для исследуемых структур. Показано, что средневзвешенные радиусы 1-ой и 2-ой координационной сферы, зависят от состава и увеличивается с уменьшением  $x$  линейно. При этом парциальные межатомные расстояния (длины химических связей) Zn-S и Zn-Se во всем диапазоне составов сохраняют свои значения близкими к тем, что и в бинарных ZnS и ZnSe, с отклонением не более  $0,02 \text{ \AA}$ . Полученные данные свидетельствуют о наличии значительных локальных искажений кристаллической решетки.

На основе анализа результатов исследований методом оптической спектроскопии получены зависимости оптической ширины запрещенной зоны от состава твёрдых растворов. Обнаружено отрицательное отклонение от линейной зависимости, которое автор связывает с локальными искажениями кристаллической решетки. Показано, что в наноструктурах при комнатной температуре присутствуют стабильные экситоны с энергиями связи, лежащими в диапазоне от 130 до 250 мэВ, что обусловлено эффектом диэлектрического усиления. Продемонстрирован рост энергии связи экситонов с уменьшением размеров наночастиц, что может быть связано с возрастанием вклада диэлектрического окружения.

**Достоверность** приведенных в диссертации результатов исследований обеспечивается использованием современного апробированного оборудования и методик для получения экспериментальных результатов, а также программ их обработки. Выводы, сделанные в диссертации, следуют из результатов и не противоречат современным научным представлениям.

**Научная и практическая значимость** полученных в диссертационной работе Чукавина А.И. обусловлена тем, что впервые методом EXAFS-спектроскопии определены закономерности изменения параметров локальной атомной структуры твердого раствора  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ , синтезированного в матрице пористого анодного оксида алюминия, в зависимости от состава и от размеров пор. Также впервые в наноструктурах твердого раствора  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  обнаружены оптические переходы с образованием экситонов при комнатной температуре и показан рост энергии связи экситонов с уменьшением средних размеров пор (радиусов наночастиц). Полученные наноструктуры на основе твёрдых растворов  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  могут быть использованы при разработке оптоэлектронных устройств ультрафиолетового и видимого диапазона.

Текст автореферата в полной мере отражает содержание диссертации. Выносимые на защиту положения соответствуют основным результатам и выводам работы. Основные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых научных изданиях, в том числе входящих в список изданий, рекомендованных ВАК. Содержание диссертации, приведенных результатов, сделанных выводов и выдвигаемых на защиту положений соответствует указанной специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Тем не менее, к соискателю имеются некоторые **вопросы**:

1. Чем обусловлены выбор температуры подложки, скорости осаждения и толщины слоёв твёрдых растворов?

2. Интенсивность пиков на рентгеновских спектрах приведена в относительных единицах. Каким образом определялась атомная концентрация элементов по результатам рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии?

3. Какой смысл вкладывается в понятия «локальные искажения атомной структуры» и «локальные искажения кристаллической решётки», т.е. какие параметры или характеристики искажаются в том и другом случае, каков масштаб локализации искажений?

4. В тексте на с.85 сказано: «г) количество атомов Zn вокруг атомов Se в первой координационной сфере уменьшается с уменьшением диаметра пор матрицы-подложки ...». С чем может быть связано уменьшение количества атомов Zn в регулярных узлах кристаллической решётки при уменьшении диаметра пор матрицы-подложки?

В заключении следует отметить, что диссертация Чукавина Андрея Игоревича «Локальная атомная структура и оптические свойства наноструктур на основе твердых растворов  $ZnS_xSe_{1-x}$  в матрицах пористого  $Al_2O_3$ » представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, которая **соответствует требованиям ВАК**, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе критериям II раздела Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а её автор, Чукавин Андрей Игоревич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

27.05.2019г.

Котов Геннадий Иванович

доктор физико-математических наук  
(специальность 01.04.10 – «Физика полупроводников»),  
доцент, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный  
университет инженерных технологий»,  
кафедра Физики, теплотехники  
и теплоэнергетики, профессор

394036, Россия, г. Воронеж, проспект Революции, д. 19  
Телефон: +7(905)6549200  
e-mail: giktv@mail.ru



*А.С. Витцель-Бранна*  
*Корневича*



