

УТВЕРЖДАЮ

Проректор

МГУ имени М.В. Ломоносова

профессор



Федянин А.А.

«27» июл 2019 г.

**ОТЗЫВ**

ведущей организации на диссертационную работу

**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»*

Практическое применение полупроводниковых наноматериалов в современной науке и технике определяется их уникальными электрофизическими и оптическими свойствами, а также возможностью воспроизводимого и масштабируемого получения. Вызывают большой интерес подходы, связанные с формированием полупроводниковых наноструктур с заданной шириной запрещенной зоны, в том числе, наноструктуры на основе полупроводниковых соединений  $A^{II}B^{VI}$  интенсивно изучаются в силу возможности их применения в фотодетекторах и излучателях, работающих в синей и ультрафиолетовой области спектра.

**Актуальность** диссертационной работы А.И. Чукавина обусловлена тем, что в ней рассматриваются возможности контроля кристаллической структуры, химического состава, а также морфологии и размеров кристаллитов для направленного формирования заданной ширины запрещенной зоны твердых растворов полупроводниковых соединений состава  $ZnS_xSe_{1-x}$  с варьируемым соотношением S:Se. При этом использование для синтеза указанных наноструктур метода термического испарения позволяет с высокой точностью контролировать химический состав и кристаллическую структуру получаемых соединений, а применение в качестве темплата для формирования наночастиц матрицы пористого оксида алюминия с варьируемыми геометрическими параметрами дает

возможность управлять морфологическими параметрами получаемых наночастиц.

Диссертационная работа по содержанию и структуре отвечает требованиям, предъявляемым к научно-квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Работа изложена на 116 страницах машинописного текста, содержит 46 рисунков, 8 таблиц и состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы (196 наименований).

Целью диссертационной работы Чукавина А. И. являлось установление закономерностей влияния состава твердых растворов  $ZnS_xSe_{1-x}$  и размеров пор матрицы пористого оксида алюминия на морфологию, локальную структуру и оптические свойства нанокompозитов на основе твердых растворов  $ZnS_xSe_{1-x}$  в матрицах пористого анодного оксида алюминия, полученных высоковакуумным термическим напылением.

Во *введении* диссертант объяснен выбор направления исследования, а также определены его цели и задачи.

В *первой главе* проведен обзор литературных данных и отражено современное состояние исследований по теме диссертации. Обсуждены причины противоречивых сведений по влиянию состава твердого раствора  $ZnS_xSe_{1-x}$  на ширину запрещенной зоны. Кроме того, обсуждаются методики, позволяющих получать наноструктуры полупроводников в пространственно-упорядоченных диэлектрических матрицах. По результатам проведенного обзора литературы была сформулированы цель и задачи работы.

*Вторая глава* посвящена разработке новых методик синтеза и описанию методов исследования полученных образцов. Особое внимание уделено описанию возможностей и ограничений таких методов характеристики микроструктуры и свойств полупроводниковых материалов, как рентгеновская дифракция, РФЭС-спектроскопия, ТСПП-спектроскопия, УФ/ВИД спектроскопия.

В *третьей главе* описываются результаты аттестации структурного и химического состава полученных нанокompозитов. Автором показано, что элементный состав твердого раствора  $ZnS_xSe_{1-x}$  задается соотношением  $ZnS/ZnSe$  в исходной смеси напыляемого материала. Охарактеризована кристаллическая структура полученных нанокompозитов, представляющая, по интерпретации автора, твердый раствор  $ZnS_xSe_{1-x}$  со структурой сфалерита с примесью вюрцитной фазы. Для сфалеритной фазы были оценены параметры решетки и средние расстояния внутри первых двух координационных сфер. Было показано, что как для планарных структур, так и для нанокompозитов параметр структуры вюрцитной фазы изменяется

линейно при изменении состава в соответствии с правилом Вегарда. Также оценен размер областей когерентного рассеяния и выявлено наличие корреляций с диаметром пор алюмооксидной матрицы, в которой формировалась наноструктура.

В *четвертой главе* приведены результаты анализа локальной структуры нанокмполитов на основе твердых растворов  $ZnS_xSe_{1-x}$ . Методом анализа тонкой структуры полосы поглощения рентгеновского излучения показано, что различия длин связей Zn-S и Zn-Se в нанокмполитах  $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$  приводят к возникновению локальных искажений кристаллической решетки. Для средних межатомных расстояний в первых двух координационных сферах, как и для параметра решетки, выполняется правило Вегарда. На основании полученных данных сделан вывод о том, что локальная структура исследуемого твердого раствора представлена стохастическим замещением анионной позиции в кристаллической решетке атомами S и Se.

В *пятой главе* приведены результаты исследования оптических свойств нанокмполитов  $ZnS_xSe_{1-x}$ . Установлено, что зависимости оптической ширины запрещенной зоны  $E_g(x)$  от состава для композитов  $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$ , как и для аналогичных планарных структур  $ZnS_xSe_{1-x}$  на стеклянной подложке, подчиняются квадратичному закону. Автором предположено, что отклонение от линейной зависимости связано с локальными искажениями кристаллической решетки. В оптических спектрах структур  $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$  были обнаружены полосы экситонного поглощения, с энергиями связи экситонов, лежащими в диапазоне от 130 до 250 мэВ. По мнению авторов, наличие экситонных полос поглощения обусловлено эффектом диэлектрического усиления экситонов. При этом эффект квантового ограничения в исследуемых структурах мал вследствие значительного превышения размерами наночастиц боровского радиуса экситона. Показан рост энергии связи экситона с уменьшением размеров наночастиц, что может быть объяснено возрастанием вклада диэлектрического окружения.

В заключении работы представлены основные выводы по диссертации. Полученные результаты обладают элементами новизны и оригинальностью и представляют научно-практический интерес, выводы по диссертации, в целом, доказаны и обоснованы. Всё это позволяет говорить о **достоверности** большинства результатов диссертационной работы.

Материалы, представленные в диссертации, опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, входящих в список изданий, рекомендованных ВАК и базу Web of Science. Основные положения и результаты докладывались на 2 международных и 8 всероссийских научных конференциях. Опубликованные работы подтверждают новизну и

свидетельствуют о признании работы научным сообществом. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

**Научная новизна работы** обусловлена тем, что впервые в наноструктурах твердого раствора  $ZnS_xSe_{1-x}$ , полученного в матрице пористого анодного оксида алюминия, обнаружены оптические переходы с образованием экситонов при комнатной температуре и показан рост энергии связи экситонов с уменьшением среднего размера наночастиц. Кроме того, методом EXAFS-спектроскопии определены параметры локальной структуры твердого раствора  $ZnS_xSe_{1-x}$ , синтезированного в матрице пористого анодного оксида алюминия, в зависимости от состава твердого раствора  $x$  и от диаметров пор матрицы. Полученные данные могут свидетельствовать о наличии локальных искажений кристаллической структуры в твердых растворах  $ZnS_xSe_{1-x}$ .

**Практическая значимость** работы заключается в разработке методики синтеза упорядоченного массива наночастиц твердого раствора  $ZnS_xSe_{1-x}$  с заданным составом, морфологией и структурой в матрице пористого анодного оксида алюминия методом высоковакуумного термического напыления. Данная методика может быть использована при создании оптоэлектронных устройств, таких как фотодетекторы и солнечные элементы. Установлена зависимость ширины запрещенной зоны  $ZnS_xSe_{1-x}$  от среднего диаметра пор матрицы пористого оксида алюминия, что является основой для применения таких твердых растворов в качестве материалов для оптоэлектронных устройств, работающих в УФ и синей области спектра.

В то же время, детальное рассмотрение диссертации и ее обсуждение выявили ряд замечаний, в том числе:

1. В главе 2 диссертационной работы, посвященной получению образцов и методике их исследования, присутствуют разделы, которые по своему содержанию представляют собой обзор литературы по теме диссертации, в частности раздел 2.4 "Анодный оксид алюминия", в котором выполнен обзор существующих методик синтеза оксидных пленок методом анодного окисления. С точки зрения логики изложения материала целесообразно было бы перенести данный раздел в главу 1.

2. При описании методики получения образцов практически не приводится никаких данных об исходных веществах  $ZnS$  и  $ZnSe$ , используемых для синтеза – не охарактеризована их чистота и гранулометрический состав, что может иметь существенное влияние на структуру и химический состав получаемых нанокомпозитов.

3. На стр. 76 приведено достаточно дискуссионное описание полученных результатов «Кристаллическая структура полученных твердых растворов

$ZnS_xSe_{1-x}$  – преимущественно сфалерит с небольшим присутствием гексагональной фазы вюрцита.» Согласно классическому определению: «Твёрдые растворы — фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решётке». В то же время вюрцит и сфалерит представляют собой два различных типа кристаллической решетки, на основании чего можно сделать вывод о том, что авторы получили не однофазный твердый раствор, а смесь вюрцитной и сфалеритной фазы, которые необходимо анализировать по отдельности. С предположением о неоднородности образцов также достаточно хорошо согласуется вывод о сильных локальных искажениях кристаллической структуры получаемого материала.

Кроме того, согласно данным рентгенофазового анализа (рисунок 3.3 диссертационной работы), максимальное содержание вюрцитной фазы наблюдается при  $x = 0.5$ , что также никак не прокомментировано при обсуждении полученных результатов.

4. Согласно данным, приведенным в таблице 3.2 для образца  $ZnS_{0,3}Se_{0,7}$  наблюдается существенное рассогласование между составом, рассчитанным на основании данных рентгеновской дифракции и на основании данных РФЭС, что ставит под сомнение возможность прецизионного контроля химического состава получаемых композитов.

5. Вызывает ряд вопросов интерпретация результатов EXAFS-спектроскопии. В частности, согласно данным приведенным в таблице 4.2 диссертационной работы, координационные числа первой координационной сферы для чистого ZnS, напыленного в поры анодного оксида алюминия составляют 2.6-3.0, что существенно отличается от к.ч. 4, характерного для структуры вюрцита.

6. Вызывает вопросы методика обработки результатов спектроскопии оптического поглощения, в частности не вполне четко определены критерии, по которым выбирался участок для линейной аппроксимации зависимостей, приведенных на рисунке 5.5, кроме того, не ясно, учитывались ли экситонные эффекты при данном описании.

В то же время, представленные замечания не затрагивают основных квалификационных результатов работы. Таким образом, диссертационная работа 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 завершенную научно-квалификационную работу, которая **соответствует требованиям ВАК**, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе п. 9 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением



