

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Мазаника Александра Васильевича

**«Спектроскопия полупроводниковых наноструктур и тонких пленок
для солнечной энергетики и сенсорики»,**

представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика

1. Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и отрасли науки

С начала XXI века нанотехнологии как развитие естественных наук (физики, химии, материаловедения, энергетики и др.) становятся предметом фундаментальных и технологических исследований. Активность этих работ, направленных на создание функциональных нанокомпозитных материалов в различных областях, чрезвычайно велика, о чем свидетельствует экспоненциальный рост зарубежных и отечественных публикаций за последние 10 лет. Нанотехнологии приобретают все большую экономическую значимость, в том числе становясь глобальным фактором формирования рынка изделий, товаров и услуг, включая подготовку специалистов. В этой связи разработка принципов самосборки и исследование спектральных и энергетических свойств гетерогенных наноансамблей на основе полупроводниковых квантовых точек (КТ) и органических молекул различных классов, фиксированных на гетерогенных носителях различной природы, представляют несомненный интерес как с научной точки зрения, так и для создания функциональных устройств и элементов, перспективных в современных нанотехнологиях (нанoeлектроника, наносенсорика, нанофотовольтаика) и нанобиомедицине (доставка лекарств, наномаркеры, фотодинамическая терапия рака и т.д.)

Именно в этом актуальном направлении выполнена диссертационная работа Мазаника А.В., посвященная детальному исследованию и установлению механизмов процессов, протекающих при взаимодействии оптического излучения с наноструктурами и тонкими пленками на основе полупроводниковых бинарных и сложных халькогенидов, органо-неорганических перовскитов, оксидных и сложнооксидных соединений, необходимых для разработки перспективных солнечных элементов, фотодетекторов и сенсорных систем на их основе.

В ходе выполнения диссертационной работы соискателем решен ряд методологических вопросов по исследованию структурных и физико-химических свойств ансамблей полупроводниковых наночастиц и наноструктурированных пленок на основе использования разнообразных современных методов (спектроскопия поглощения и фотолюминесценции, комбинационное рассеяние света (КРС), микроскопия, метод фотоиндуцированных динамических дифракционных решеток, дифрактометрия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и др.). Была проведена оптическая диагностика инкапсулированных фоточувствительных структур и выявлены закономерности фотоиндуцированных изменений рабочих характеристик перовскитных солнечных элементов и фотоэлектрохимических систем. Кроме того, были развиты подходы к улучшению оптических и фотоэлектрохимических свойств халькогенидных и оксидных полупроводниковых материалов и увеличению электропроводности пленок

диоксида олова наноструктурированным оксидом графена, а также выявлены пути улучшения оптических и фотоэлектрохимических свойств халькогенидных и оксидных полупроводниковых материалов. Все это в целом представляет интерес для разработки солнечных элементов нового поколения, а также для фотокатализа и наносенсорики.

Таким образом, рассматриваемая диссертационная работа Мазаника А.В. соответствует пунктам 3 (Атомная и молекулярная спектроскопия. Спектроскопия комбинационного рассеяния света. Люминесценция. Обратимые и необратимые фотопроцессы. Оптика мезоскопических систем, метаматериалов и биообъектов; нанооптика) и 5 (Разработка основ новых технологий оптической регистрации и обработки изображений, передачи информации и электромагнитной энергии, диагностики биообъектов, природных и техногенных объектов и процессов. Методы оптических и спектральных измерений, фото- и радиометрия) раздела III паспорта специальности 01.04.05 – оптика, отрасли «физико-математические науки».

2. Актуальность темы диссертации

В настоящее время в мире фотовольтаика (и нанофотовольтаика) является важным возобновляемым компонентом в мировой энергетике, доля которого растет с каждым годом. Вместе с тем, следует отметить, что несмотря на имеющееся многообразие полупроводниковых материалов, используемых в солнечной энергетике, в последние 10-15 лет наблюдается существенный рост научных и прикладных исследований в области прямозонных полупроводниковых соединений и наноструктур на их основе, обеспечивающих высокую эффективность фотоэлектрического преобразования солнечной энергии, а также экономичность, экологичность и стабильность в реальных условиях эксплуатации. Именно в этом актуальном направлении выполнена диссертационная работа Мазаника А.В.

Рассматриваемая диссертационная работа выполнена в рамках заданий государственных программ научных исследований, соответствующих приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь, а её тематика соответствует п. 1. «Энергетика», п. 6. «Электроника и фотоника» и п. 8. «Многофункциональные материалы и технологии» Перечня приоритетных направлений научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 годы, утвержденного постановлением № 190 Совета Министров Республики Беларусь от 12.03.2015, а также приоритетному направлению научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021–2025 гг. «4. Машиностроение, машиностроительные технологии, приборостроение и инновационные материалы: лазерные, плазменные, оптические технологии и оборудование; микро-, опто- и СВЧ-электроника, фотоника, микросенсорика» (перечень утвержден Указом Президента Республики Беларусь от 07.05.2020 № 156). Кроме того, исследования по теме диссертации были поддержаны грантами БРФФИ с международным участием (Израиль, Литва, Китай).

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

В диссертационной работе детально исследованы оптические, структурные и физико-химические свойства наноструктур и тонких пленок ансамблей полупроводниковых наночастиц и наноструктурированных пленок на основе полупроводниковых бинарных и сложных халькогенидов, органо-неорганических перовскитов, оксидных и сложнооксидных соединений, а также установлены

механизмы релаксационных процессов, протекающих при взаимодействии оптического излучения с этими объектами, что является принципиальным при разработке перспективных солнечных элементов, фотодетекторов и сенсорных систем.

По мнению оппонента, наиболее принципиальные результаты диссертации Мазаника А.В., отличающиеся новизной, составляют следующие:

- Одним из фундаментальных вопросов, рассмотренных в работе, является установление корреляционных связей между спектрами комбинационного рассеяния света, условиями синтеза и структурными свойствами наноансамблей на основе наноструктурированных пленок сульфида и селенида кадмия, что представляет интерес для решения последующих практических задач.

- С использованием возможностей спектроскопии комбинационного рассеяния обоснованы корреляции между спектрами КРС наноструктурированных пленок CdS, условиями синтеза сульфида и материалом подложки (In_2O_3 , TiO_2 , ZnO). Экспериментально установлено, что параметры спектров КРС (интенсивность, положение и полуширина однофоновой линии) исследованных наноструктур являются чувствительными к их размеру (проявление квантово-размерных эффектов), степени разупорядоченности и специфики взаимодействия с подложкой.

- На основании анализа совокупности данных, полученных с использованием комплекса экспериментальных методов (сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный и рентгенодифракционный анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света, термогравиметрический анализ) обнаружены и обоснованы закономерности изменения оптических и (фото)электрохимических свойств пленок SnO_2 при их модификации наноструктурированным оксидом графена. Показано, что термообработка пленок в аргоне при температуре 400 °C приводит к восстановлению оксида графена и сопровождается введением точечных дефектов в углеродные частицы, их частичной эксфолиацией и уменьшением толщины до 2–3 углеродных слоев при достижении электропроводности, в несколько раз превышающей электропроводность контрольных пленок SnO_2 , при сохранении светопропускания (свыше 85 %) в области длин волн 400–1100 нм.

- На основании использования спектрально-временных возможностей конфокального спектрометра разработан и апробирован метод локального анализа фотоиндуцированных процессов в гибридных органо-неорганических перовскитах и перовскитных солнечных элементах. В сочетании с бесконтактной методикой фотоиндуцированных динамических дифракционных решеток, позволяющей определять время жизни и коэффициенты диффузии носителей заряда, разработанный метод может быть использован для неразрушающего контроля фоточувствительных и светоизлучающих наноструктур различных типов и представляет интерес для исследования объектов с низкой фото- и общей стабильностью.

- Установлено, что введение редкоземельных элементов (Er, Eu) в расплав или электролит осаждения в процессе роста слоистых кристаллов TlInS_2 и Cu_2O соответственно, либо использование тартрат-анионов при электрохимическом синтезе Cu_2O подавляет безызлучательную рекомбинацию, что проявляется в увеличении интенсивности (вплоть до двух порядков по величине) и времени затухания экситонной фотолюминесценции, а также фототока в системе « Cu_2O -электролит». Обосновано, что наблюдаемый эффект связан с формированием в

материалах центров геттерирования рекомбинационно-активных примесей при введении редкоземельных элементов и укрупнением зеренной структуры при использовании тартрат-анионов вследствие подавления прогрессивного зародышеобразования при электроосаждении. Данная методика позволяет существенно улучшить оптические характеристики слоистых кристаллов.

- Экспериментально обосновано, что тонкие пленки полупроводниковых соединений висмута (оксоиодида, оксобромида, оксосульфида) имеют нанопластинчатое строение и характеризуются субнаносекундным временем жизни неравновесных носителей заряда при их коэффициенте диффузии менее 10^{-2} см²/с, что приводит к резкому падению фотопроводимости при переходе от поперечной (протекание тока поперек плоскости пленки) к продольной геометрии эксперимента (протекание тока в плоскости пленки). Показано, что при вариации условий синтеза оказывается возможной направленная вариация структуры, фотокаталитических и фотоэлектрических свойств пленок полупроводниковых оксогалогенидов висмута (BiOBr, BiOI), сформированных нанопластинчатыми кристаллами.

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

Достоверность и обоснованность всей совокупности экспериментальных данных, полученных с использованием разнообразных современных методов (сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный и рентгенодифракционный анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света, метод фотоиндуцированных динамических дифракционных решеток, спектроскопия фототока и поглощения, термогравиметрический анализ), а также с привлечением в ряде случаев теоретических расчетов, не вызывает сомнений. В целом полученные результаты достаточно полно обсуждены, их интерпретация представляется аргументированной и содержит необходимые литературные ссылки.

5. Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации

Научная значимость результатов состоит в следующем: 1) Установлена и обоснована корреляционная связь между спектрами комбинационного рассеяния света, условиями синтеза и структурными свойствами наноансамблей на основе наноструктурированных пленок сульфида и селенида кадмия. 2) Установлены закономерности влияния облучения высокоэнергетичными частицами (электроны, протоны) на электрофизические и фотоэлектрические свойства пленок халькогенидов кадмия. 3) Исследованы и интерпретированы закономерности изменения оптических и (фото)электрохимических свойств пленок SnO₂ при их модифицировании наноструктурированным оксидом графена. 4) Разработана комплексная методика оптической диагностики фотоиндуцированных процессов в перовскитных солнечных элементах и выявлена специфика протекания этих процессов в зависимости от условий изготовления данных солнечных элементов. 5) Найден способ подавления безызлучательной рекомбинации носителей заряда в кристаллах TlInS₂ и Cu₂O, приводящих к увеличению интенсивности фотолюминесценции и квантовой эффективности фототока. 6) Обнаружены и аргументированы корреляции между структурой и фотоэлектрическими свойствами полупроводниковых соединений висмута, перспективных для солнечной энергетики и сенсорики.

Практическая значимость результатов диссертационной работы

определяется следующими факторами: 1) Разработанный подход комплексного использования оптических методов для анализа морфологии и свойств фоточувствительных структур может быть использован для исследования широкого круга инкапсулированных объектов, где неприменимы традиционные физико-химические методы анализа. 2) Выполненные исследования и полученные результаты являются основой для проведения электрохимического синтеза высококачественных пленок Cu_2O с низкой концентрацией центров безызлучательной рекомбинации, что важно для солнечной энергетики. 3) Обнаруженная зависимость сопротивления наноструктурированных пленок оксосульфида висмута от влажности может быть использована для разработки высокочувствительных быстродействующих сенсоров относительной влажности. 4) Результаты работы и сделанные на их основе выводы могут быть использованы в научных и производственных организациях Республики Беларусь, занимающихся вопросами физики и технологии фоточувствительных наноматериалов и композиционных структур (Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», ИОНХ НАН Беларуси, БГУИР, БНТУ, ГрГУ, «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ОАО «Интеграл» и др.). 5) Результаты исследований по диссертации использовались при чтении разработанных автором лекционных курсов, в ходе выполнения дипломных и курсовых работ, магистерских диссертаций под руководством автора, а также вошли в учебные материалы, разработанные автором в ходе выполнения международных образовательных проектов в рамках программ Европейского союза Tempus и Erasmus+.

6. Опубликованность результатов диссертации в научной печати

Результаты исследований, изложенных в диссертации, опубликованы в 52 научных работах, из них в 31 статье в реферируемых научных журналах (в том числе и в дальнем зарубежье), в 2 статьях в иных научных изданиях, в 7 статьях в сборниках материалов и трудов научных конференций, в 11 тезисах докладов конференций. Работы Мазаника А.В. по структурным и физико-химическим свойствам наноструктур и тонких пленок ансамблей полупроводниковых наночастиц и наноструктурированных пленок на основе полупроводниковых бинарных и сложных халькогенидов, органо-неорганических перовскитов, оксидных и сложнооксидных соединений известны научной общественности. В настоящее время индекс цитируемости работ Мазаника А.В. составляет $h=17$ (согласно базе данных Scopus).

7. Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК

Диссертационная работа Мазаника А.В. (объемом 262 стр.) состоит из перечня условных обозначений и сокращений, введения, общей характеристики работы, аналитического обзора, шести оригинальных глав, заключения, списка использованных источников (397 наименований) и списка публикаций соискателя, (52 наименования). Работа содержит 140 рисунков и 12 таблиц. Общая характеристика работы содержит актуальность, цели и задачи исследования, научную и практическую значимость полученных результатов, защищаемые положения. Оформление диссертации (разбивка по главам, список использованных источников и собственных работ, представление рисунков и таблиц и т.д.) выполнено в соответствии с требованиями ВАК. Результаты диссертации изложены грамотным научным языком, последовательно и логично.

8. Замечания по диссертации

1) В приведенном варианте Рис. 1.1 (стр. 18) представляется малоинформативным для его анализа читателем. Поэтому приходится просто согласиться с выводами автора диссертации, приведенными после рисунка.

2) Стр. 28: Как указывает автор, уменьшение линейных размеров объекта приводит к «модификации» электрон-фононного взаимодействия. Термин «модификация» не несет смысловой нагрузки. Точнее, речь идет об изменении фактора Хуанга-Риса.

3) В ходе представления результатов исследования соответствующих характеристик пленок в виде таблиц было бы желательным указывать погрешности измерений и методы их оценок (например, Таблицы 2.2, 2.3, 4.1 и др.).

4) На стр. 178 формула 7.6 для плотности тока при фундаментальном поглощении приведена без соответствующей ссылки, и не совсем ясно, что автор подразумевает под «фундаментальным» поглощением.

5) При анализе времени жизни неравновесных носителей на основании измерений кинетики спада фотолуминесценции при импульсном возбуждении (раздел 5.3) желательно было бы привести соответствующие оценки погрешностей кинетических измерений и методы их определения.

6) В Заключение основные результаты диссертационной работы представляются слишком детализированными, что в ряде случаев снижает возможность корректной оценки их значимости. Избыточную информацию (особенно численную) можно было бы представить в конце соответствующих глав (что в общем-то и сделано диссертантом в большинстве случаев).

Кроме того, выводы 4 и 5 (метод локального неразрушающего исследования фотоиндуцированных процессов), а также 8 и 9 (подход к подавлению безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда) можно было бы соответственно обобщить.

Вместе с тем, приведенные выше замечания не затрагивают основных положений и выводов, содержащихся в диссертации, не снижают научной и практической значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертации.

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

Содержание диссертационной работы Мазаника А.В. отражает личный вклад автора в опубликованные материалы, на основе которых написана диссертация. На основании анализа современного состояния фотовольтаики и имеющихся подходов в исследовании эффективности фотоэлектрического преобразования в солнечных элементах различных типов соискателем были сформулированы цель и задачи диссертационного исследования - установление механизмов процессов, протекающих при взаимодействии оптического излучения с наноструктурами и тонкими пленками на основе полупроводниковых бинарных и сложных халькогенидов, органико-неорганических перовскитов, оксидных и сложнооксидных соединений, для создания перспективных солнечных элементов, фотодетекторов и сенсорных систем.

Постановка цели и задач исследования осуществлялась совместно с научным консультантом д.х.н. профессором Стрельцовым Е.А. Представленные в

диссертации основные результаты и основанные на них выводы получены соискателем лично.

Вклад автора состоит в проведении ключевых экспериментов с тонкими наноструктурированными пленками на основе халькогенидов кадмия и широкозонных оксидов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света; в исследовании закономерностей влияния облучения высокоэнергетичными частицами (электроны, протоны) на электрические и фотоэлектрические свойства пленок халькогенидных полупроводниковых соединений кадмия, полученных ионно-плазменным распылением; в оптимизации электрофизических и оптических свойств широкозонного оксида SnO_2 , представляющего интерес для создания прозрачных проводящих слоев; в решении ряда вопросов повышения фотостабильности перовскитных солнечных элементов; экспериментальное обоснование использования редкоземельных элементов (Er, Eu) в процессе синтеза полупроводниковых материалов TlInS_2 и Cu_2O для подавления в них безызлучательной рекомбинации и, в целом, в обобщении экспериментальных данных и теоретических расчетов, подготовке публикаций и представления результатов исследований на научных конференциях.

На основании анализа содержания диссертации, уровня представления и обсуждения результатов, а также аргументации и обоснованности сделанных на их основе выводов можно считать, что ее автор, Мазаник А.В., является сложившимся высококвалифицированным специалистом в области спектроскопии наноразмерных структур и пленок различной природы и морфологии. Научная квалификация автора диссертации вполне соответствует квалификации соискателя искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

10. Выводы

Диссертационная работа Мазаника Александра Васильевича «Спектроскопия полупроводниковых наноструктур и тонких пленок для солнечной энергетики и сенсорики» представляет собой завершенную квалификационную работу, соответствующую требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным главой 3 «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий», и содержит новые результаты по исследованию и обоснованию механизмов релаксационных процессов, протекающих при взаимодействии оптического излучения с полупроводниковыми органо-неорганическими наноструктурами различной природы и состава, а также тонкими пленками на основе, перспективными для разработки солнечных элементов, фотодетекторов и сенсорных систем.

Автор диссертационной работы Мазаник Александр Васильевич заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика за новые научно обоснованные теоретические и практические результаты, совокупность которых состоит в исследовании закономерностей фотоиндуцированных процессов в полупроводниковых наноструктурах различной морфологии и развитии методов комплексной оптической характеристики фоточувствительных наноструктур, перспективных для солнечной энергетики, и заключается в:

- установлении корреляционной связи между спектрами комбинационного рассеяния света, условиями синтеза и структурными свойствами наноансамблей на основе наноструктурированных пленок сульфида и селенида кадмия;
- установлении закономерностей влияния облучения высокоэнергетичными

электронами и протонами на электрофизические и фотоэлектрические свойства пленок халькогенидов кадмия;

- исследовании и обосновании закономерностей изменения оптических и (фото)электрохимических характеристик пленок SnO_2 при их модифицировании наноструктурированным оксидом графена;

- разработке комплексной методики оптической диагностики фотоиндуцированных процессов в перовскитных солнечных элементах при вариации условий изготовления данных солнечных элементов;

- разработке способов подавления безызлучательной рекомбинации носителей заряда в кристаллах TlInS_2 и Cu_2O , приводящих к увеличению интенсивности фотолюминесценции и квантовой эффективности фототока;

- установлении корреляционной связи между структурой и фотоэлектрическими свойствами полупроводниковых соединений висмута, перспективных для солнечной энергетики и сенсорики.

Доктор физико-математических наук,
профессор кафедры технической физики
факультета информационных технологий и робототехники
Белорусского национального технического университета (Минск, Беларусь),
Профессор Технического университета Хемнитца (Хемнитц, Германия)

Э.И. Зенькевич

Белорусский национальный технический университет
220013, Республика Беларусь,
г. Минск, Пр. Независимости, 65, корпус 11а
тел. +375 017 293 9123, Адрес электр. почты: zenkev@tut.by

Я, Зенькевич Эдуард Иосифович, даю согласие на публикацию данного отзыва в открытом доступе на официальном сайте Института физики НАН Беларуси в сети Интернет.

06.03.2025

Э.И. Зенькевич

