

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Лотина Андрея Анатольевича «Светоуправляемые функциональные материалы и
наноструктуры для фотонных устройств»,
представленную на соискание учёной степени доктора технических наук
по специальности 2.6.6. «Нанотехнологии и наноматериалы»

На рассмотрение представлена диссертация, включающая в себя введение, пять глав, заключение, список сокращений и список цитируемой литературы (375 источников), а также приложение, где приведен список публикаций автора (30 публикаций и 5 патентов), в которых опубликованы основные результаты диссертации. Весь материал изложен на 317 страницах, включающих 136 рисунков и 7 таблиц.

Актуальность темы диссертации

В настоящее время бурными темпами развивается фотоника и нанофотоника, которые пытаются создать конкуренцию электронике при реализации широко распространённых функций от визуализации и связи, до сенсорики и медицины. Несмотря на впечатляющий прогресс электроники в обработке и хранении данных, а также в логических операциях, фотонные платформы являются предпочтительными для передачи информации, главным образом из-за более высокой скорости и большей пропускной способности. Однако, чтобы превзойти преимущества электроники, такие как интегрируемость и перепрограммируемость, фотонике необходимо развиваться в следующее поколение миниатюрных систем на основе новых материалов и технологий, включающих реконфигурируемые платформы с регулируемыми свойствами для полного управления ключевыми характеристиками фотонов, носителей информации в фотонных платформах. Этим определяется актуальность темы докторской диссертационной работы А. А. Лотина, посвящённой синтезу и исследованию светоуправляемых функциональных материалов и наноструктур на основе оксидов переходных металлов и теллуридов, а также определению их динамических оптических характеристик при облучении фемтосекундными, пикосекундными и наносекундными лазерными импульсами в одноимпульсном и многоимпульсном режимах.

Структура и содержание диссертации

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований; научная новизна; теоретическая и практическая значимость работы; основные положения, выносимые на защиту; достоверность и личный вклад автора. Во введении также приводится апробация работы с указанием списка проектов, в соответствии с которыми была выполнена работа; приводятся численные показатели публикаций с указанием структуры и объёма диссертации.

Первая глава является обзорной, и в ней представлены история и современное состояние дел в области широкозонных магнитных полупроводников, плазмонных наноструктур и фазоизменяемых материалов (ФИМ). При этом большая часть этой главы посвящена рассмотрению свойств и особенностей ФИМ, наиболее известными из которых являются соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) и $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$ (AIST). Эти материалы обладают высокой скоростью кристаллизации и аморфизации. В то же время они обладают

наибольшим контрастом коэффициента экстинкции в аморфном и кристаллическом состояниях и в настоящее время рассматриваются в качестве перспективных материалов при разработке и создании нейроморфных запоминающих и вычислительных устройств.

Вторая глава посвящена в основном технике эксперимента. Здесь изложено описание методов получения тонких плёнок, наноструктур и других исследуемых объектов. Описаны методы исследования и характеристики полученных структур. Для получения образцов использован метод импульсного лазерного осаждения с помощью KrF (криптон-фтор) эксимерного наносекундного лазера на длине волны 248 нм; метод вакуумно-термического испарения; использовался также метод спинового покрытия. Исследования фазового переключения в исследуемых плёнках проводились с помощью лазеров наносекундной (532 нм) и фемтосекундной длительности (800 нм). При этом для диагностики динамики изменения оптических коэффициентов пропускания и отражения во время импульсного лазерного облучения использовалось зондирующее излучение непрерывного полупроводникового лазера на длине волны 1550 нм. Для характеристики синтезированных плёночных структур использовались методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, оптической спектрофотометрии, эллипсометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния света. В работе также использовались методики низкотемпературной и время-разрешённой фотолюминесценции. Магнитные свойства полученных образцов исследовались методами вибрационной, СКВИД-магнитометрии, а также методом магнитооптической спектроскопии. Для наблюдения и исследования оптически-индуцированного стимулированного излучения в синтезированных квантовых ямах использовалась третья гармоника неодимового лазера с длительностью импульсов 400 пс. В работе также измерялись и определялись электрофизические параметры полученных структур, такие как электрическое сопротивление, концентрация и подвижность носителей заряда, удельное электрическое сопротивление и вольтамперные характеристики.

В третьей главе представлены результаты исследований структурных, оптических, транспортных и магнитопольевых свойств широкозонных тонких плёнок ZnO, легированных кобальтом, т.е. плёнок $Zn_{1-x}Co_xO_y$. Плёнки были получены импульсным лазерным осаждением на сапфировых подложках с помощью эксимерного лазера при различных давлениях кислорода в рабочей камере. Мишени для лазерного осаждения были изготовлены из порошков ZnO и Co_3O_4 или порошка ZnO и металлической пластины Co высокой чистоты. Отношение процентных содержаний Co и Zn в синтезированных плёнках определялось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Были синтезированы плёнки $Zn_{1-x}Co_xO_y$ с содержанием кобальта до и выше 35 ат.% с сохранением кристаллической структуры типа вюрцит. В оптических спектрах пропускания синтезированных плёнок обнаружены экстремумы, обусловленные резонансным поглощением света ионами Co^{2+} . Исследованы транспортные свойства плёнок, синтезированных при различных давлениях кислорода в рабочей камере. Транспортные свойства плёнок, имеющих электронный тип проводимости, также исследовались в зависимости от концентрации кобальта. Показано, что удельное сопротивление плёнок возрастает с увеличением концентрации кобальта, что связано с увеличением содержания кислорода и окислением металлической фазы. Наряду с исследованиями намагничённости синтезированных плёнок был изучен вклад аномальной компоненты в холловское

сопротивление. В плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ толщиной 60 нм обнаружена гистерезисная зависимость продольного сопротивления от магнитного поля, ориентированного перпендикулярно плёнке. Показано, что магнитные свойства тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ при увеличении концентрации Co являются немонотонными. Установлено, что наибольшие ферромагнитные свойства имеет тонкая плёнка $\text{Zn}_{0,87}\text{Co}_{0,13}\text{O}_y$. Представлены результаты исследования экваториального эффекта Керра (ЭЭК) для плёнок, имеющих наиболее сильный магнитный момент. На сапфировых подложках созданы мемристоры толщиной 50 нм, состоящие из изолирующего $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ и проводящего $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ слоёв, синтезированных в атмосфере кислорода и глубоком вакууме соответственно при x в интервале 0,1-0,3. Показано, что мемристивный эффект сильнее проявляется при низких температурах, но может наблюдаться и при комнатной, а поведение вольт-амперных характеристик созданных мемристоров существенно зависит от их площади и концентрации кобальта.

Глава 4 посвящена исследованиям люминесценции в плазмонных и низкоразмерных гетероструктурах. В ней представлены результаты исследований люминесцентных свойств тонких плёнок тройного состава $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ толщиной 300 нм в широком диапазоне концентраций кадмия ($x = 0-0,35$). Плёнки были получены методом импульсного лазерного осаждения. Люминесценция исследовалась в широком диапазоне температур от 10 до 325 К при возбуждении излучением гелий-кадмиевого лазера на длине волны 325 нм.

Установлено, что при заданной температуре ($T = 10$ К) с увеличением концентрации кадмия происходит сильный сдвиг спектра люминесценции в красную область. Всё это сопровождается существенным увеличением ширины линии излучения. Было показано, что положение экситонного пика люминесценции немонотонно зависит от температуры в диапазоне 50-150 К. Найденные закономерности объяснены эффектом локализации носителей заряда. Экспериментально показано, что интенсивность фотолюминесценции плёнок с понижением температуры существенно возрастает, что вызвано затуханием амплитуды тепловых колебаний кристаллической решётки.

На сапфировых подложках с предварительно выращенным буферным слоем были выращены множественные квантовые ямы (МКЯ) $\text{Mg}_{0,27}\text{Zn}_{0,73}\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Mg}_{0,15}\text{Zn}_{0,85}\text{O}/\text{Cd}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ и $\text{Mg}_{0,15}\text{Zn}_{0,85}\text{O}/\text{Cd}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}\text{O}$ со ступенчатым изменением толщины активного слоя. Спектры люминесценции полученных структур возбуждались непрерывным лазерным излучением на длине волны 325 нм и импульсно-периодическим излучением третьей гармоники неодимового лазера на длине волны 355 нм. При импульсном лазерном облучении в спектрах люминесценции при низких температурах обнаружено ярко выраженное стимулированное излучение, порог возбуждения которого зависит от ширины квантовой ямы. Измеренное время жизни экситонов для МКЯ $\text{Mg}_{0,15}\text{Zn}_{0,85}\text{O}/\text{Cd}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}\text{O}$ составило 144 пс при ширине квантовой ямы 10 нм.

С применением методик импульсного лазерного осаждения и термического отжига на поверхности SiO_x были синтезированы наночастицы Au и Ag с различным распределением по размерам. Получены закономерности, характеризующие частотное положение плазмонного пика в оптическом диапазоне от среднего размера наночастиц. Экспериментально показано усиление люминесценции плёнок ZnO, покрытых наночастицами серебра.

Глава 5, на мой взгляд, является наиболее интересной частью данной диссертационной работы. Она посвящена исследованиям плёночных структур на основе ФИМ GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и Ga_2Te_3 при облучении их лазерными импульсами нано- и фемтосекундной длительности. Исследуемые плёночные структуры были получены вакуумно-термическим напылением.

Представлены расчёты динамики нагрева тонких плёнок ФИМ, произведённые на основе уравнения теплопроводности в твёрдом теле с учётом радиационного остывания поверхности плёнки и фазовых превращений. Для моделирования процессов плавления и затвердевания решалась классическая задача Стефана, описывающая изменение фазового состояния вещества, при котором положение границы раздела фаз изменяется со временем.

Приведены результаты исследований структурных свойств тонких плёнок GeTe и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Отмечается, что $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ кристаллизуется при температурах 160 и 300 °С, при которых образуются метастабильная кубическая и высокотемпературная гексагональная фазы. Обратный переход в аморфное состояние (реаморфизация) осуществляется через расплав, который достигается при температурах выше 600 °С, с последующим быстрым остыванием. Исследованиями показано, что исходные плёнки указанных материалов, полученные на холодных подложках, являются аморфными. При кратковременном нагреве тонкой плёнки GeTe импульсом лазерного излучения аморфная фаза превращается в кристаллическую. Для плёнок, синтезированных на различных подложках, найдены плотности мощности лазерного излучения, приводящие к таким фазовым переходам. Приведены результаты исследований динамики изменения морфологии поверхности тонких плёнок до и после лазерного облучения с различной плотностью энергии.

Представлены результаты исследований спектров пропускания и отражения тонких плёнок GeTe и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, синтезированных на подложках ZnSe , в широком спектральном диапазоне 500-20000 нм. Показано, что в ближнем и среднем ИК-диапазонах аморфная и кристаллическая фазы демонстрируют высокий контраст коэффициентов пропускания и отражения.

Кинетика/динамика коэффициентов пропускания и отражения тонких плёнок GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и Ga_2Te_3 при фазовых переходах, индуцированных лазерными импульсами нано- и фемтосекундной длительности, исследовались с плоскоцилиндрическим и гауссовым пространственным распределением интенсивности. При воздействии на плёнки лазерными импульсами с определённой частотой повторения и плотностью энергии обнаружено ступенчатое изменение коэффициентов отражения и пропускания, а также электрического сопротивления, обусловленное послойными процессами кристаллизации и аморфизации. Продемонстрирована возможность многоуровневого оптического переключения (кодирование-перекодирование) тонких плёнок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ импульсно-периодическим излучением фемтосекундного лазера. Показано, что времена изменения коэффициентов пропускания и отражения в процессе кристаллизации плёнки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 100 нм лежат в субнаносекундном диапазоне и определяются фотоиндуцированными носителями заряда. С помощью тонкой плёнки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ показана возможность управления светом света с длиной волны 1,55 мкм, проходящего через волновод.

Научная новизна

1. Впервые показано, что в широкозонных тонких плёнках ZnO, легированных Co, наибольшей намагниченностью обладают структуры $Zn_{1-x}Co_xO_y$, содержащие нанокластеры металлического кобальта размером 5-15 нм гексагональной структуры, строго ориентированные вдоль оси роста плёнок. Результаты экспериментов по исследованию поперечного эффекта Керра в тонких плёнках $Zn_{1-x}Co_xO_y$ в зависимости от магнитной примеси являются новыми. Разработан новый класс мемристоров на основе магнитных тонких плёнок $Zn_{1-x}Co_xO$ перспективных для создания нейроморфных систем обработки информации и спинтронных устройств.
2. Обнаруженные особенности температурной зависимости спектрального положения экситонной полосы излучения в спектрах фотолюминесценции плёнок $Cd_xZn_{1-x}O$, связанные с эффектом локализации носителей заряда на донорных уровнях, являются новыми.
3. Результаты исследований порога возбуждения стимулированного излучения и времени жизни двумерных экситонов в зависимости от ширины квантовых ям при накачке импульсным лазерным излучением, приведённые на примере квантовых ям $Mg_xZn_{1-x}O/Cd_yZn_{1-y}O$, являются новыми.
4. Разработан оригинальный метод синтеза наночастиц золота и серебра на поверхности SiO_x , позволяющий получать наночастицы с контролируемым распределением по размеру в диапазоне от 3 до 20 нм. Обнаруженное существенное усиление экситонной полосы (3-5 раз) в тонких плёнках и наностержнях оксида цинка, покрытых наночастицами серебра, за счёт эффекта поверхностно-плазмонного резонанса является новым.
5. Обнаружен новый эффект временной задержки начала изменения коэффициента пропускания по отношению к коэффициенту отражения в тонкой плёнке GeTe на подложке SiO_2 при лазерно-индуцированной реаморфизации.
6. Экспериментальные данные и выводы, полученные при исследовании динамики изменения электрической проводимости в тонких плёнках $Ge_2Sb_2Te_5$ в результате кристаллизации, индуцированной фемтосекундным лазерным излучением, являются новыми.
7. Впервые разработано устройство, состоящее из полимерного волновода и покрытия из оптически активной плёнки $Ge_2Sb_2Te_5$ толщиной 50 нм, позволяющее управлять светом (телекоммуникационного диапазона, 1550 нм) в волноводе с помощью излучения наносекундного лазера.

Теоретическая и практическая значимость результатов

Модель динамики температурного поля фазоизменяемого материала при лазерном облучении, разработанная в работе, имеет теоретическую значимость с точки зрения моделирования лазерно-индуцированных процессов в полупроводниковых материалах, обладающих свойством светоиндуцированных фазовых переходов.

Практическая ценность диссертационной работы заключается в получении новых наноматериалов и знаний для разработки и создания приборов нового поколения для применения в фотонике, например, устройств управления света светом.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов исследований подтверждена результатами экспериментальных исследований, выполненных с применением современных измерительных и аналитических приборов и воспроизводимостью найденных закономерностей.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Автореферат полностью отражает содержание представленной на рассмотрение диссертационной работы.

Публикации основных результатов диссертации и апробация

Материалы диссертационной работы опубликованы в 30 статьях в российских и зарубежных рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и международные базы цитирования Web of Science и Scopus. Полученные результаты нашли отражение в более чем 60 тезисах докладов на многочисленных российских и международных конференциях, прошедших в 2012-2024 годах.

Соответствие диссертации научной специальности

По тематике, научной новизне, методам исследования, полученным результатам и защищаемым положениям диссертация соответствует следующим пунктам паспорта специальности 2.6.6. «Нанотехнологии и наноматериалы»:

- П.3.1. Экспериментальные исследования процессов получения и технологии наноматериалов, формирования наноструктур на подложках, синтеза порошков наноразмерных простых и сложных оксидов, солей и других соединений, металлов и сплавов, в том числе редких и платиновых металлов.

- П.3.2. Выявление влияния размерного фактора на функциональные свойства и качества наноматериалов.

- П.3.3. Исследование фазовых равновесий и поверхностных явлений в наноматериалах.

- П.3.4. Моделирование структуры, свойств и процессов получения наноматериалов.

- П.3.7. Исследование структуры, свойств и технологии композиционных наноструктурированных материалов.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. Из таблицы 3 следует, что толщина синтезированных плёнок $Zn_{1-x}Co_xO_y$ не монотонно зависит от концентрации кобальта. Чем это объясняется?
2. На рис. 46 приведены спектры оптического пропускания для плёнок $Zn_{1-x}Co_xO$ с содержанием кобальта 45, 35, 20, 10 и 5 ат.%. Для лучшего понимания этих спектров

- следовало бы привести соответствующие толщины этих плёнок, а также соответствующие спектры отражения.
3. В третьей главе на стр. 123 говорится о зависимости продольного сопротивления R_{xx} плёночной структуры от температуры среды испытания. Что такое продольное сопротивление? Хотя интуитивно понятно, что это такое, но всё-таки для определенности следовало бы дать определение этой физической величины. На рис. 50 наряду с зависимостями концентрации, подвижности электронов и удельного сопротивления в тонких плёнках $Zn_{1-x}Co_xO_y$ от содержания кобальта следовало бы привести такую же зависимость для поверхностного сопротивления, так как для плёночных структур поверхностное сопротивление является важным параметром.
 4. Обычно в русскоязычной литературе аббревиатура ЭДС означает электродвижущую силу, но автор под ЭДС имеет в виду энерго-дисперсный спектр. В тексте используются две различные аббревиатуры для обозначения одного и того же: «Импульсное лазерное осаждения» – ИЛО (стр. 74) и PLD (стр. 55). В списке сокращений отсутствуют расшифровка ряда аббревиатур, встречающихся в тексте диссертации (например, GST, AIST, SST, PRAM, AIMD).
 5. Номера страниц части заголовков в оглавлении не соответствуют фактическим номерам страниц заголовков в тексте диссертации. Например, Заключение, Сокращения и Список литературы в оглавлении имеют страницы 271, 276 и 277 соответственно, однако в тексте диссертации они размещены на страницах 268, 273 и 274 соответственно. Обозначения и подписи на части рисунков выполнены на английском, а на части рисунков – на русском. Следовало бы придерживаться единообразия в оформлении рисунков. Отсутствуют знаки препинания после формул (см., например, формулы 1-6, 8, 52-63). Формулы следовало бы написать единым шрифтом (см., например, формулы 7 и 8, а также 9 и 10). Местами десятичный разделитель пишется в виде запятой, а местами – в виде точки (см., например, числовые значения величин в таблицах 1 и 2) Следовало бы придерживаться единообразия. На одних и тех же рисунках (например, рис. 52, 53) единицы измерения физических величин приводятся в различных системах измерения. В списке литературы некоторые источники приведены без названия самой публикации (см., например, ссылки 5, 6, 24, 321-335, 338, 339, 367).
 6. На стр. 144 написано, что «Было установлено, что величина тока и площадь под кривой ВАХ, определяющие величину мемристорного эффекта значительно увеличивается при повышении температуры». Однако из рис. 67 следует обратная закономерность, т.е. при увеличении температуры мемристорный эффект исчезает.
 7. В тексте диссертации автором приводится список из пяти патентов, имеющих отношение к диссертации. Все они обозначены как патенты. Следовало бы их выделять, применив словосочетания «Патент РФ на полезную модель» или «Патент РФ на изобретение». Кроме того, в тексте диссертации проводятся ссылки только на два патента. Это ссылки 205 и 215.
 8. Подписи к некоторым рисункам являются не полными. На рис. 55 (стр. 133) представлены спектральные зависимости экваториального эффекта Керра плёнок без расшифровки наименования физической величины ТКЕ, отложенной по оси ординат. На этом же рисунке отсутствуют две спектральные зависимости для плёнок $Zn_{0.76}Co_{0.24}O_y$ толщиной $d = 10$ и 64 нм, хотя они указаны в подписи. На рис. 1316 и 1326 (см. стр. 255)

приведены «весовые функции», которые не определены ни в тексте, ни в подписях к этим рисункам.

Заключение

Диссертационная работа А.А. Лотина «Светоуправляемые функциональные материалы и наноструктуры для фотонных устройств» является законченным квалификационным научным исследованием. Отмеченные замечания носят частный характер и не влияют на значимость и научно-практическую важность полученных результатов.

Диссертационная работа «Светоуправляемые функциональные материалы и наноструктуры для фотонных устройств» соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, а соискатель Лотин Андрей Анатольевич, без всякого сомнения, заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 2.6.6. «Нанотехнологии и наноматериалы».

Официальный оппонент

Доктор физико-математических наук, специальность «Приборы и методы экспериментальной физики», профессор, главный научный сотрудник лаборатории лазерных методов исследований Института механики Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук» (УдмФИЦ УрО РАН); адрес: 426067, г. Ижевск, ул. им. Татьяны Барамзиной, 34; e-mail: mikheev@udman.ru.

[Redacted signature box]

Михеев Геннадий Михайлович

17.09.2025

Подпись профессора Михеева Г.М. удостоверяю:

Директор УдмФИЦ УрО РАН
д.ф.-м.н., профессор



[Redacted signature box]

[Redacted signature box]

Альес М.Ю.