

ОТЗЫВ

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

Актуальность темы диссертации

Развитие нанофотоники как альтернативы традиционной полупроводниковой электронике является одним из ключевых направлений современной науки и технологий. Диссертационная работа направлена на решение фундаментальной задачи создания новой элементной базы для устройств обработки и хранения информации следующего поколения, включая нейроморфные системы, что полностью соответствует мировым научным тенденциям и стратегическим направлениям развития России в области высоких технологий. Поэтому актуальность темы диссертации не вызывает сомнений.

Выбранная тема диссертации разработана глубоко и всесторонне. Соискатель корректно обозначил место своих исследований в мировом научном контексте, указав на нерешенные проблемы, которым и посвящена данная работа, что подчеркивает ее научную новизну и значимость.

Научная новизна работы является многогранной и убедительно обоснованной. Автором впервые получен ряд фундаментальных и прикладных результатов:

1. Впервые показано, что в широкозонных тонких плёнках ZnO , легированных Co , наибольшей намагниченностью обладают структуры $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, 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 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ в зависимости от магнитной примеси являются новыми. Разработан новый класс мемристоров на основе магнитных тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ перспективных для создания нейроморфных систем обработки информации и спинтронных устройств.
2. Обнаруженные особенности температурной зависимости спектрального положения экситонной полосы излучения в спектрах фотолюминесценции плёнок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, 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 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$, 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 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в результате кристаллизации, индуцированной фемтосекундным лазерным излучением, являются новыми.
7. Впервые разработано устройство, состоящее из полимерного волновода и покрытия из оптически активной плёнки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 50 нм, позволяющее управлять светом (телекоммуникационного диапазона, 1550 нм) в волноводе с помощью излучения наносекундного лазера.

Каждый из перечисленных выше пунктов, отражающих новизну представленной работы, подкреплён конкретными количественными результатами и имеет высокую научную ценность.

Теоретическая и практическая значимость работы очевидна. Разработанные теоретические модели (динамики лазерного нагрева, распространения излучения в волноводах) имеют важное значение для прогнозирования свойств материалов. Практическая значимость подтверждается созданием прототипов конкретных устройств (мемристоры, усилители УФ люминесценции, оптические синапсы, лазерные гетероструктуры), защищенных патентами и публикациями в высокорейтинговых журналах.

Методология исследования представляет собой комплексный экспериментально-теоретический подход с использованием современных методов синтеза (импульсное лазерное осаждение) и диагностики, включая методы с высоким временным разрешением. Такой подход является адекватным для решения поставленных задач и обеспечивает достоверность полученных результатов.

Апробация диссертационной работы

Результаты работы докладывались на многочисленных престижных российских и международных конференциях, в том числе в формате приглашенных докладов. Основные результаты диссертации опубликованы в 30 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в международных базах данных (Scopus, Chemical Abstracts, GeoRef), что свидетельствует о признании полученных результатов научным сообществом. Наличие 5 патентов подчеркивает прикладной потенциал разработок.

Содержание работы логически выстроено и полностью раскрывает заявленную тему. Выводы, сделанные по результатам исследований, являются обоснованными и вытекают из представленного материала.

Структура и содержание диссертации

В Главе 1 приведен обзор литературы по современному состоянию дел в области получения и исследования физических свойств фазоизменяемых материалов, широкозонных магнитных полупроводников, низкоразмерных и плазмонных наноструктур, а также разработке на их основе фотонных и спинтронных устройств нового поколения.

В Главе 2 описаны методы получения образцов - тонких пленок широкозонных полупроводников на основе оксида цинка и теллуридов, двумерных гетероструктур и наностержней на основе оксида цинка, плазмонных наночастиц Au и Ag, мемристоров на основе разбавленных магнитных полупроводников и оптических синапсов на основе полимерного волновода. Автором описан оригинальный метод получения на одной подложке пленок и структур с различной толщиной слоев с использованием запатентованного технического решения. Приведено описание экспериментальной установки для исследования динамики изменения коэффициентов оптического отражения и пропускания тонких пленок теллуридов при фазовых переходах, индуцированных лазерными импульсами нано- и фемтосекундной длительности. Разработаны расчетные модели, позволяющие моделировать процессы лазерного нагрева и радиационного остывания тонких пленок, поверхностного плазмонного резонанса на границе «люминесцентная пленка/плазмонные наночастицы» и модуляции оптического излучения в синапсopodobной структуре.

В Главе 3 приведены результаты исследования структурных, оптических, транспортных и магнитных свойств тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO_y$ в зависимости от концентрации легирующей магнитной примеси Co. Автор продемонстрировал сильную гистерезисную зависимость продольного сопротивления R_{xx} от магнитного поля B тонких (менее 100 нм) пленках $Zn_{1-x}Co_xO$. Проведены

измерения экваториального эффекта Керра (ЭЭК) в данных образцах. Результаты экспериментальных исследований качественно совпадают с результатами численного моделирования из первых принципов, которые показали, что большие значения величины ЭЭК, наблюдаемые в $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ объясняются комбинацией диагональных и недиагональных компонент тензора проводимости, возникновением неосновных 3d-состояний Co внутри запрещенной зоны и большой спин-орбитальной связью. В работе были созданы мемристоры на основе магнитного полупроводника ZnCoO , демонстрирующие мемристивный эффект при комнатной температуре. Впервые была изучена температурная зависимость вольт-амперных характеристик таких структур.

В Главе 4 приведены результаты исследований люминесценции тонких пленок $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ в зависимости от концентрации кадмия. Показано, что увеличение содержания кадмия в диапазоне от 0 ат. % до 30 ат. % приводит к монотонному сдвигу экситонного пика ФЛ пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ в красную область спектра от 369,36 нм (3,357 эВ) до 540,86 нм (2,293 эВ), что свидетельствует о смещении фундаментального края поглощения.

С помощью запатентованного устройства получены эпитаксиальные двумерные периодические гетероструктуры $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ и $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$, демонстрирующие квантоворазмерные эффекты на примере синего сдвига положения экситонного пика при уменьшении ширины квантовой ямы. В данных структурах наблюдалось существенное немонотонное увеличение квантовой эффективности люминесценции вследствие уменьшения времени жизни двумерных экситонов. Минимальное значение времени жизни для МКЯ $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$ составило $\tau_r=355$ пс при $L_w=2,6$ нм, а для $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ достигает рекордно минимального значения $\tau_r=144$ пс при $L_w=10$ нм. Для тонкой (300 нм) пленки оксида цинка время жизни составило 2,6 нс. Как следствие, увеличение квантовой эффективности открыло возможность оптически возбуждать генерацию стимулированного экситонного излучения в двумерных гетероструктурах в ближнем УФ спектральном диапазоне. В спектрах ФЛ гетероструктур $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ ($L_w=6$ нм), возбужденных субнаносекундным импульсно-периодическим YAG:Nd^{3+} -лазером ($\lambda=355$ нм) при температуре $T=10$ К вблизи порога возбуждения стимулированного излучения на длинноволновом крыле спонтанного излучения $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ наблюдалась генерация двух конкурирующих экситонных пиков. При увеличении плотности возбуждения пики сливались в один, что вызвано размытием энергетических уровней из-за увеличения концентрации экситонов.

Автором разработан метод синтеза наночастиц золота и серебра с контролируемыми размерами и плотностью. На сапфировых и кремниевых подложках получены наночастицы с размерами от единиц до сотен нанометров, демонстрирующие плазмонное поглощение в видимой области. В спектрах фотолюминесценции тонких пленок и наностержней на основе оксида цинка, покрытых наночастицами Ag размером несколько нм, наблюдалось пятикратное усиление экситонной полосы излучения за счет поверхностно-плазмонного резонанса.

В Главе 5 представлены результаты исследования ряда статических физических свойств, а также динамики изменения оптических коэффициентов пропускания и отражения, электрической проводимости тонких пленок GeTe, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) и Ga_2Te_3 при обратимых фазовых переходах, индуцированных фемто- и наносекундными лазерными импульсами. При возбуждении фазовых переходов фемтосекундными лазерными импульсами продемонстрировано субнаносекундные (длительность фронта 300-500 пс) изменения оптических коэффициентов пропускания и отражения. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии показано, что характер кристаллизации в тонких пленках GST, индуцированной как нано- так и фемтосекундными лазерными импульсами носит гетерогенный характер, выраженный наличием поликристаллического слоя из плотно упакованных вертикально-ориентированных кристаллитов кубической фазы.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. Два вопроса по установке импульсного-лазерного осаждения:
 - Судя по отсутствию гомонизатора фронта излучения эксимерного KrF лазера, используемого для выращивания гетероструктур со слоями оксидов в представленной работе, в потоке частиц, движущихся в направлении подложки, кроме нейтральных атомов и ионов основных элементов, образующих растущий слой, можно ожидать наличия металлических капель, которые могли бы существенно повлиять на различные свойства, в том числе однородность выращенных гетероструктур. Наблюдались ли такие капли в ходе проводимых в представленной работе экспериментах ?
 - В подписи к блок-схеме установки ИЛО на Рис. 23 (стр. 82) упоминается спектрометр, который мог бы оказаться полезным для анализа состава плазмы. Предпринимались ли в этом направлении какие-либо усилия или они лишь в плане дальнейшего развития этого направления?
2. В диссертационной работе были выращены и изучены серии гетероструктур с множественными квантовыми ямами. Ширины квантовых ям менялись в широких пределах, при этом номинальная ширина самых узких из них

составляла всего лишь единицы нанометров. Каким образом учитывалась шероховатость реальных границ раздела в этих гетероструктурах?

3. Хорошо бы услышать соображения по поводу природы сложной формы пиков стимулированного экситонного излучения в низкотемпературных спектрах фотолюминесценции множественных квантовых ям $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$, приведенных на Рис.76 (стр.171) диссертации.

Замечания по тексту диссертации:

1. Представленный обзор литературы в части описания трудностей практического применения ФИМ и методов их преодоления выглядит излишне детальным, диссертация бы только выиграла, если бы обзор был более компактным и более сконцентрирован на вопросах, имеющих более непосредственное отношение к содержанию основных глав диссертации.
2. В подписи к Рис.45 (стр.119) указано, что это измерения атомно-силовой микроскопии на площади $0.5 \times 0.5 \text{ мкм}^2$, в то же время при описании характеристик микроскопа на стр.93 написано, что максимальное поле сканирования составляет $40 \times 40 \text{ мкм}^2$. В чем причина этого несоответствия?

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.

Аннотация полностью отражает содержание представленной на рассмотрение диссертационной работы.

Вывод

Диссертационная работа на тему «Светопроводимые функциональные материалы и наноструктуры для фотонных устройств» является законченным научным трудом, выполненным на высоком уровне, имеет важное практическое значение в области фотоники и соответствует всем требованиям Положения 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 ее автор Лотин Андрей Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.6 - Нанотехнологии и наноматериалы.

доктор физико-математических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
лаб. Спектроскопии твердого тела, главный научный сотрудник,

Соколов Николай Семенович



194021 Санкт-Петербург, ул. Политехническая д. 26
Телефон: +7 (812) 292-73-78
e-mail: nsokolov@fl.ioffe.ru

23.09.2025

Подпись Соколова Николая Семеновича заверяю

*Зам. зав. отделом кадров
РХТУ им. А.Ф. Иоффе
Н.С. Буценко*

