

## **ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА**

на дисертаційну роботу **Шаповала Павла Йосифовича**  
**“Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали та структури  
на основі сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку”**,  
поданої на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук  
за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

**Актуальність теми дисертації.** Дисертаційна робота Шаповала П.Й. присвячена актуальній науково-практичній проблемі – встановленню взаємозв'язку між складом, структурою та властивостями тонкоплівкових напівпровідникових матеріалів, зокрема, тонких плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку, синтезованих з водних розчинів. Цілеспрямований підхід до вибору оптимальних умов синтезу, який охоплює різноманітні аспекти неорганічної хімії, хімії і фізики твердого тіла, кристалохімії та матеріалознавства з метою отримання матеріалів із комплексом різнофункціональних властивостей сприятиме їх широкому практичному використанню. Унікальні властивості тонкоплівкових напівпровідникових матеріалів, які вже знайшли широке використання у сучасній техніці для виготовлення оптичних матеріалів (фотоелементів сонячних батарей, лазерів, фоторезистів, детекторів рентгенівського випромінювання, люмінофорів), властивості яких залежить від багатьох чинників (сукупного впливу умов синтезу, природи підкладок і складу реакційної суміші, хімізму процесу, структури і товщини плівок), які здобувач намагався систематизувати, вказує, що дисертаційна робота Шаповала Павла Йосифовича є актуальною, має вагоме як фундаментальне, так і практичне значення.

Дисертаційна робота Шаповала П.Й. виконана в рамках наукового напрямку кафедри аналітичної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету “Львівська політехніка” згідно з науково-дослідною програмою Міністерства освіти і науки України за науковою темою “Синтез та аналіз нових речовин і матеріалів” (№ д/р 0113U005264) та є частиною досліджень, проведених у відповідності до держбюджетних тем “Тривимірний сонячний елемент” (№ д/р 0111U001221), “Сонячні елементи на основі гетеропереходів CdS/CdTe з вбудованими масивами металічних наночастинок” (№ д/р 0113U001368), “Нові оксидні системи з композитною структурою” (№ д/р 0115U003277) і “Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали для фоточутливих елементів сонячних батарей” (№ д/р 0117U004455). Робота координується Науковою радою НАН України з проблеми “Неорганічна хімія”. Розроблені під час виконання роботи методики досліджень вмісту металів підгрупи цинку використано для виконання аналітичної частини досліджень проекту НАТО G4687 “Фітотехнології для очищення земель, забруднених в результаті військової діяльності” за програмою “Наука заради миру та безпеки”.

Дисертаційна робота Шаповала П.Й. «Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали та структури на основі сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку» складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних

літературних джерел із 506 найменувань, викладена на 445 сторінках друкованого тексту, містить 201 рисунок, 53 таблиці. Обсяг, що займають анотація, таблиці, список використаних джерел літератури – 98 сторінок.

У вступі обґрунтовано вибір та актуальність теми, визначено мету, об'єкт та предмет дослідження, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі проведено огляд літературних джерел за темою дисертації, представлені основні визначення, які використовуються у роботі, розглянуто стан і проблеми плівкових матеріалів на основі сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку у сучасному матеріалознавстві, обґрунтована необхідність проведення досліджень.

У другому розділі наведено методики розрахунку граничних умов утворення малорозчинних форм халькогенідів металів підгрупи цинку, особливості синтезу тонких плівок методами хімічного осадження і хімічного поверхневого осадження, методи дослідження властивостей плівок.

У третьому розділі проаналізовано іонні рівноваги у досліджуваних системах; обґрунтовано концентраційні межі вихідних речовин і діапазони значень рН, за яких можливе осадження плівок халькогенідів цинку, кадмію та ртуті без домішок з використанням лігандів різної природи.

У четвертому розділі представлено результати досліджень впливу процесів комплексоутворення у методах ХО на властивості тонких плівок халькогенідів цинку, кадмію і ртуті. Наведено розроблені методики синтезу плівок ZnS, HgS та HgSe та доведена можливість отримання плівкових покриттів без примусової орієнтації відносно підкладки.

П'ятий розділ присвячено особливостям синтезу і дослідженню властивостей тонких плівок халькогенідів цинку, кадмію і ртуті методом ХПО. Проаналізовано особливості кристалічної структури тонких плівок CdS, встановлено оптимальні умови термічної обробки з метою покращення їхніх властивостей, запропоновано безаміачний спосіб ХПО тонких плівок CdSe, розроблено математичну модель процесу ХПО плівок CdS і CdSe. Описано відмінності процесів росту тонких плівок у методах ХПО і ХО.

У шостому розділі представлено результати досліджень властивостей створених тонкоплівкових зразків твердих розчинів, фоточутливих тонкоплівкових структур, які складаються з подвійних шарів тонких плівок, гетероструктур ZnS/Si, CdS/Si, CdSe/Si, CdS/CdTe на об'ємних пласких і мікротекстурованих підкладках. Доведено, що при використанні ХПО для нанесення тонких плівок CdS на поверхні підкладок CdTe отримуються гетероструктури, які є досконалішими порівняно з відомими.

**Наукова новизна і достовірність результатів.** Дисертаційне дослідження Шаповала П.Й. є новим і оригінальним. Аналіз матеріалів дисертаційної роботи показує, що дослідження виконані на належному науковому рівні з використанням сучасних інструментальних методів аналізу. Наукові положення і висновки базуються на експериментальних дослідженнях. Аналіз наявної наукової інформації демонструє пріоритетність автора у розвитку наукового напрямку синтезу тонких (до 100 нм) напівпровідникових плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку методами гідрохімічного синтезу. Серед основних результатів роботи, які визначають її **новизну**, можна відмітити:

- вперше розраховано граничні умови утворення твердої фази сульфідів і селенідів Цинку, Кадмію та Меркурію з врахуванням можливості утворення відповідних гідроксидів (у випадку Hg – оксиду), як побічних продуктів, з використанням 16 доступних комплексоутворюючих реагентів, що дозволило запропонувати обґрунтований вибір складу реакційних систем. Досліджено вплив природи і концентрації вихідних речовин, температури, способу і тривалості синтезу на структурні, морфологічні, оптичні, електричні властивості тонких плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку.
- За результатами квантово-хімічного моделювання з використанням напівемпіричного методу сходження реакційної системи до мінімуму енергії та визначених експериментально значень енергії активації процесу синтезу тонких плівок ZnS і ZnSe показано визначальну роль комплексоутворюючого реагента у формуванні проміжних реакційно-здатних комплексів, шляхи їхньої термодеструкції і різні механізми зародження і росту плівок.
- На основі розрахованих граничних умов утворення малорозчинних форм цинк сульфід у системі  $Zn^{2+}-L_x-(NH_2)_2CS$  запропоновано спосіб синтезу плівок ZnS кубічної модифікації з розчину NaOH без примусової орієнтації до матеріалу підкладок. На основі аналізу іонних рівноваг у системі  $Hg^{2+}-L_x-(NH_2)_2CS$  спрогнозовано можливість використання тіокарбаміду як халькогенізатора і комплексоутворюючого реагента одночасно, а на основі аналізу іонних рівноваг у системі  $Hg^{2+}-L_x-Na_2SeSO_3$  запропоновано використання натрій тіосульфату як комплексоутворюючого реагента для синтезу плівок HgSe.
- Розроблено спосіб визначення вмісту цинку і кадмію у плівках сульфідів (селенідів) цинку і кадмію методом інверсійної вольтамперометрії, на основі якого запропоновано експрес-методику оцінки товщини плівок.
- Створена математична модель процесу хімічного поверхневого осадження плівок CdS та CdSe.
- Реалізований в роботі спосіб ХПО тонких плівок CdS n-типу провідності на поверхню монокристалів CdTe дозволив отримати фотоперетворюючі гетеропереходи CdS/CdTe для здійснення ефективного перетворення сонячного світла в електричну енергію.

**Практичне значення одержаних результатів.** Висновки здобувача щодо практичної значимості виконаних досліджень є обґрунтованими. Комплекс отриманих експериментальних даних властивостей тонких плівок разом з результатами досліджень механізму і кінетики їхнього синтезу дозволили вдосконалити методи ХО і ХПО, визначити оптимальні умови одержання напівпровідникових тонких плівок сульфідів та селенідів металів підгрупи цинку, а також твердих розчинів і гетероструктур на їхній основі. Встановлено оптимальні умови епітаксійного росту ХПО плівок кадмій сульфідів і кадмій селенідів зі збереженням орієнтації матеріалу підкладки, а також ХО плівок сульфідів і селенідів цинку без примусової орієнтації.

Синтезовано тонкоплівкові тверді розчини  $Cd_xZn_{1-x}S$ ,  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $HgS_xSe_{1-x}$  та виготовлено низку структур, які складаються з подвійних шарів тонких плівок халькогенідів металів підгрупи цинку у різних комбінаціях на плівкових підкладках CuS,  $Ag_2S$ , ZnO та об'ємних підкладках Si, CdTe.

Створено тривимірні гетероструктури CdS/Si та CdSe/Si, фоточутливу структуру CdS/CdTe із задовільною гетерограницею. Показано, що використання методу ХПО спрощує виготовлення фоточутливих гетероструктур і може стати основою для масового виробництва тонкоплівкових сонячних елементів.

**Повнота викладення матеріалу дисертації.** Описані в роботі результати досліджень повною мірою відображені у розділі монографії та в 55 опублікованих наукових працях, з яких 22 статті (7 індексуються у наукометричній базі даних Scopus та 15 у провідних вітчизняних фахових журналах), тезах 33 доповідей на міжнародних та українських наукових конференціях, що повністю відповідає вимогам МОН України. Отримано 5 патентів України на корисну модель.

Автореферат дисертації повністю відповідає її змісту і достатньо повно охоплює основні положення та результати.

Дисертаційна робота написана логічно, інтерпретація експериментальних досліджень проведена на високому науковому рівні; її оформлення відповідає існуючим вимогам.

**Недоліки та зауваження до роботи.** По дисертаційній роботі П.Й. Шаповала можна зробити ряд зауважень.

1. У вступі на ст. 48-49 приведені задачі (їх 12), які необхідно було виконати для досягнення мети. В той же час літературний огляд (Розділ 1) побудований таким чином, що обґрунтовується тільки 6 задач (дивіться висновки до розділу 1, ст. 130-131). Тому, потрібно було зробити або укрупнення задач до 6, або обґрунтовувати і робити висновки по всіх 12 задачах.

2. На ст. 59 говориться про недоліки використання монокристалічного кремнію в сонячних елементах (велика ціна) порівняно з плівковими матеріалами, які розробляються в дисертаційній роботі. Але на практиці, в останній час все більше, використовують полікристалічний кремній. Тому порівнювати переваги і недоліки матеріалів, які вивчаються в дисертаційній роботі, доцільно було з полікристалічним кремнієм.

3. На ст. 61 написано «... перехід від макро- і мікророзмірів до розмірів в інтервалі 1...100 нм призводить до якісних змін фізико-хімічних властивостей...». Але часто, такі системи змінюють свої властивості в часі. Із дисертаційної роботи не ясно на стільки стабільні в часі отримані плівки, які містять нанорозмірні частинки.

4. Дисертаційна робота досить об'ємна. Частину інформаційного матеріалу можна було винести в додаток. Це зменшило би об'єм дисертаційної роботи.

5. На ст. 119 (рис. 1.13) приведені найстійкіші форми комплексів Цинку і Кадмію у вакуумі. З роботи не зрозуміло це дані автора, чи літературні дані? Якщо це дані автора, то не приведені докази цього, якщо це літературні дані, то немає відсилань на джерело.

6. На ст. 139 говориться, що в якості комплексоутворювача було використано, зокрема, натрій гідроксид (NaOH). Натрій завжди попадає в синтезовану плівку і його важко відмити. На стр.191 указано, що при синтезі плівки ZnS може додатково утворюватися NaCl, який відмивали протягом 30 хвилин в дистильованій воді (70°C). Яким чином присутність натрію в плівках контролювалася і яким чином він впливає на електрофізичні властивості?

7. На ст. 163 написано «На практиці отримати покриття задовільної якості при розрахованих концентраціях не вдалося», Запитання: для чого тоді було проводити розрахунки? Яким чином розрахунки, приведені в Розділі 2 дозволили скоротити експеримент?

8. Судячи з мікрофотографій плівок, вони містять значну кількість дефектів. Як це співвідноситься в порівнянні з плівками полікристалічного кремнію, або плівок тих же хімічних складів, що досліджувалися в дисертації, але отриманих методами напилення? Наскільки сильно ці дефекти впливають на ефективність перетворення сонячної енергії?

9. На ст. 307-310 приведена «Математична модель процесу хімічного поверхневого осадження CdS та CdSe». Настільки в математичній моделі можна врахувати всі технологічні фактори, про які ми самі не завжди здогадуємося?

10. В дисертаційній роботі приведено багато схем хімічних перетворень. Чи є в автора експериментальні докази справедливості приведених схем? Чи це все оснований на літературних даних?

Перелічені зауваження не впливають на загальний високий науковий рівень і практичну цінність дисертаційної роботи.

### **Висновки.**

Дисертаційна робота Шаповала П.Й. є завершеною науковою працею, в якій отримано нові науково-обґрунтовані результати, які розвивають науковий напрям синтезу з водних розчинів тонких напівпровідникових плівок халькогенідів металів підгрупи цинку і повністю відповідає спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія.

За науковим рівнем, актуальністю, новизною одержаних результатів та їх інтерпретацією, практичною значимістю та ґрунтовністю висновків дисертаційна робота Шаповала П.Й. «Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали та структури на основі сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку» відповідає п. 9,10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року, зі змінами № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567 від 27.07.2016 та вимогам Міністерства освіти і науки України, що ставляться до докторських дисертацій, а її автор, Шаповал Павло Йосифович заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент:

завідувач відділу хімії твердого тіла  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України  
академік НАН України,  
доктор хімічних наук, професор

Підпис академіка НАН України А.Г. Білоуса засвідчую:  
вчений секретар ІЗНХ НАН України,  
кандидат хімічних наук



А.Г. Білоус

Л.С. Лисюк