

ВІДГУК

на дисертаційну роботу **ШАПОВАЛА Павла Йосифовича**

“Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали та структури на основі сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку”,

що подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Встановлення загальних закономірностей склад-структура-властивості є основою для створення нових матеріалів і модифікації існуючих з унікальними фізико-хімічними характеристиками. Проте, у сучасному матеріалознавстві, поряд із знанням про склад, структуру і властивості різнофункціональних матеріалів відіграють велике значення і способи їхнього синтезу. Синтез тонкоплівкових матеріалів та структур на їхній основі із заданими і відтворюваними властивостями за допомогою технологічно простих і гнучких у керуванні способів гідрохімічного осадження створює передумови для їхнього широкого застосування і є актуальним як науковим, так і практичним завданням. Дисертаційна робота Шаповала Павла Йосифовича присвячена актуальній проблемі неорганічного матеріалознавства – розвитку наукових основ синтезу напівпровідникових тонких плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку методами осадження з водних розчинів шляхом встановлення закономірностей перебігу хімічних процесів, що супроводжують синтез та визначають взаємозв'язок між складом, структурою та властивостями плівок з метою отримання різнофункціональних матеріалів, у тому числі, і для здійснення ефективного перетворення сонячного світла в електричну енергію. Синтезовано тонкоплівкові тверді розчини $Cd_xZn_{1-x}S$, ZnS_xSe_{1-x} , HgS_xSe_{1-x} ; виготовлено структури, 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 гетеро структури CdS/Si та $CdSe/Si$, а також фоточутливі структури $CdS/CdTe$ із задовільною гетерограницею і показано, що використання методів гідрохімічного синтезу

спрощує виготовлення фоточутливих структур і може стати основою для масового виробництва тонкоплівкових сонячних елементів.

Все це вказує на те, 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 “Синтез та аналіз нових речовин і матеріалів” (№ державної реєстрації 0113U005264) кафедри аналітичної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету “Львівська політехніка” згідно з науково-дослідною програмою Міністерства освіти і науки України та є частиною досліджень, проведених у відповідності до держбюджетних тем “Тривимірний сонячний елемент” (№ державної реєстрації 0111U001221), “Сонячні елементи на основі гетеропереходів CdS/CdTe з вбудованими масивами металічних наночастинок” (№ державної реєстрації 0113U001368), “Нові оксидні системи з композитною структурою” (№ державної реєстрації 0115U003277) і “Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали для фоточутливих елементів сонячних батарей” (№ державної реєстрації 0117U004455). Також дана робота координується Науковою радою НАН України з проблеми “Неорганічна хімія”.

Дисертаційна робота Шаповала П.Й. «Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали та структури на основі сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку» складається зі вступу, шести розділів (наведено обговорення літературних даних, методики експериментального дослідження, представлено результати теоретичних і експериментальних досліджень та здійснено їх обговорення), висновків, списку використаних літературних джерел та додатку (містить список публікацій здобувача) викладена на 445 сторінках (з них 347 сторінок основного тексту), містить 201 рисунок, 53 таблиці, список літератури складається із 509 найменувань.

У *вступі* обґрунтовано актуальності теми дослідження, сформульовано мету роботи, визначено задачі, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У *першому розділі* роботи проаналізовано літературні дані з методів створення нових і модифікації вже існуючих напівпровідникових матеріалів на основі тонких плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку. Такий аналіз дозволив зробити ряд важливих висновків, які стали базовими при формулюванні мети і завдання дисертаційної роботи. Зокрема встановлено, що хоча нагромаджено значну кількість експериментальних даних для виготовлення плівок $A^{II}B^{VI}$, однак в даному напрямку досліджень переважно використовують рецептурно-експериментальний підхід. Розглянуто, також, створення безкадмієвих матеріалів, заміни монопліткових матеріалів твердими розчинами, які мають інші, а часом і кращі властивості. Показано, що проведення обґрунтованого вибору складових реакційної суміші, використання нових доступних халькогенізаторів і реагентів подвійного призначення, оптимізація складу сумішей завдяки дослідженню їхнього впливу на властивості тонких плівок є можливими.

Другий розділ присвячено розгляду особливостей синтезу тонких плівок методами хімічного осадження (ХО) і хімічного поверхневого осадження (ХПО), а також методів експериментальних досліджень, що використовувались при виконанні дисертаційної роботи для дослідження властивостей тонких плівок. Для моделювання проміжних стадій та геометричних параметрів молекул при синтезі у водних розчинах тонких плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку вибрано напівемпіричний метод сходження реакційної системи до мінімуму енергії RM7 пакету програм MORAC 2012. Дослідження проводились на новітніх експериментальних установках із використанням сучасних методів: рентгенівський фазовий та мікроструктурний аналізи, інверсійна вольт-амперометрія та рентгено-флуоресцентний аналіз (для встановлення якісного і кількісного складу плівок), скануюча електронна та атомно-силова мікроскопія (для дослідження морфології поверхні); рентгеноструктурний аналіз з залученням програмно-розрахункових комплексів PowderCell, LATCON, FullProf 98, SHELXS-97, Win CSD (для дослідження кристалічної структури), що вказує на *достовірність* одержаних результатів.

У *третьому розділі* наведено результати аналізу іонних рівноваг у досліджуваних системах з використанням лігандів різної природи. На основі цього обґрунтовано концентраційні межі початкових речовин, а також діапазони значень рН, за яких можливе осадження тонких плівок халькогенідів цинку, кадмію та ртуті. Встановлено, що використання як халькогенізатора металічного селену (замість селенокарбаміду чи натрій селеносульфату) для синтезу плівок цинк селеніду дозволяє спростити реакційну систему і уникнути утворення цинк гідроксиду, як побічного продукту. На основі проведених розрахунків здійснено обґрунтований вибір початкових складів робочих розчинів. Результатами рентгеноструктурного аналізу підтверджено будову тонких плівок халькогенідів цинку, кадмію та ртуті, які було синтезовано за вибраних умов.

У *четвертому розділі* представлено результати досліджень впливу природи та початкової концентрації компонентів робочих розчинів, а також параметрів ХО на структурні, оптичні та морфологічні властивості тонких плівок халькогенідів цинку, кадмію і ртуті. При порівнянні експериментальних даних і результатів квантово-хімічних розрахунків показано, як механізм утворення і росту тонких плівок халькогенідів цинку залежить від природи комплексоутворюючого реагента. Обґрунтовано недоцільність промислового синтезу плівок халькогенідів кадмію методом ХО внаслідок продукування великої кількості відходів. Виявлено закономірність щодо використання комплексоутворюючих реагентів з малим значенням константи стійкості відповідного комплексу, яке спричинює отримання плівок, ширина забороненої зони яких змінюється у вузькому інтервалі за однакових значень температури та тривалості осадження.

П'ятий розділ присвячено особливостям синтезу тонких плівок халькогенідів цинку, кадмію і ртуті методом хімічного поверхневого осадження (ХПО), який дозволяє отримувати покриття із задовільними характеристиками, збільшити ефективність використання реагентів, а також спростити процес утилізації їх залишків. Встановлено, що збільшення впорядкованості полікристалічної фази плівок можна досягнути термічною обробкою. Досліджено вплив умов синтезу на кількість поверхневих дефектів

плівки і величину механічних напружень, які виникають на межі розділу “підкладка/плівка”. Вибрана методика синтезу дозволяє отримувати шляхом багаторазового послідовного осадження плівки заданої товщини і при цьому якість покриттів на кожному етапі є однаковою, що підтверджується близькими значеннями концентрації макродефектів на поверхні в межах $(9,3-9,5) \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. Запропоновано математичну модель процесу осадження плівок кадмій сульфід та кадмій селенід і показано, що оптимальні умови, за яких забезпечується максимально можливе перетворення початкових речовин і які були прогнозовані на основі цієї моделі, підтверджуються результатами експериментів. Якщо підкладки мають виражену кристалічну структуру, тоді при ХПО плівок утворюються плівки з такою ж кристалічною структурою, як і структура підкладки. Явище примусової орієнтації експериментально доведено для випадку осадження кадмій сульфід на підкладки кристалічного кадмій телуриду. У випадку аморфних підкладок, утворюються, як правило, полікристалічні плівки. Встановлено, що при створенні багат шарових плівкових структур, кожен шар зберігав таку саму кристалічну структуру, як і у випадку синтезу моно плівок на модельні скляні підкладки.

Шостий розділ містить результати дослідження тонкоплівкових зразків твердих розчинів та фото чутливих тонкоплівкових структур. Синтезовано тонкоплівкові тверді розчини $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{HgS}_x\text{Se}_{1-x}$ та досліджено їх структурні, оптичні та морфологічні властивості. Приведено результати синтезу структур, які складаються з подвійних шарів тонких плівок: ZnS/CdS , ZnS/HgS , ZnS/CuS , $\text{ZnS}/\text{Ag}_2\text{S}$, ZnS/ZnO , ZnSe/ZnS , ZnSe/CdS , ZnSe/HgS , $\text{ZnSe}/\text{Ag}_2\text{S}$, CdSe/CdS , CdS/CdSe , а також досліджено їхні структурні, оптичні та морфологічні властивості. Встановлено, що в усіх випадках кристалічна будова матеріалів цих плівкових структур відповідала кристалічній будові тонких плівок цинк сульфід чи цинк селенід. Методом ХПО плівок CdS товщиною 100 нм на підкладках CdTe виготовлено гетеропереходи CdS/CdTe та проведено вимірювання їх темнових та світлових вольт-амперних характеристик, а також досліджено спектральні залежності квантової ефективності створених гетеропереходів. Для

створення 3D-сонячних комірок методом ХПО отримано суцільні, стехіометричні напівпровідникові тонкі плівки кадмій сульфід та кадмій селенід на мікротекстурованих поверхнях кремнієвих підкладок.

Наукова новизна і достовірність результатів дисертаційної роботи Шаповала П.Й. обґрунтовані чисельними експериментальними даними, отриманими за допомогою сучасних фізико-хімічних, кристалохімічних методів. Серед основних результатів роботи, які визначають її *новизну*, можна відзначити:

- у роботі розвинуто науковий напрям синтезу тонких (до 100 нм) напівпровідникових плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку методами гідрохімічного синтезу;

- розраховано граничні умови утворення твердої фази сульфідів і селенідів Цинку, Кадмію та Меркурію з врахуванням можливості утворення відповідних гідроксидів (у випадку Hg – оксидів), як побічних продуктів, з використанням 16 доступних комплексоутворюючих реагентів, що дозволило запропонувати обґрунтований вибір складу реакційних систем;

- досліджено вплив природи і концентрації початкових речовин, температури, способу і тривалості синтезу на структурні, морфологічні, оптичні, електричні властивості тонких плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку;

- 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;

- для синтезу плівок HgSe на основі аналізу іонних рівноваг у системі $Hg^{2+}-L_x-(NH_2)_2CS$ спрогнозовано можливість одночасного використання тіокарбаміду як халькогенізатора і комплексоутворюючого реагента, а на основі аналізу іонних рівноваг у системі $Hg^{2+}-L_x-Na_2SeSO_3$ запропоновано використання натрій тіосульфату як комплексоутворюючого реагента;

- запропоновано експрес-методику оцінки товщини плівок на основі визначення концентрацій цинку і кадмію у тонких плівках сульфідів (селенідів) цинку і кадмію методом інверсійної вольт-амперометрії;

- реалізований в роботі спосіб ХПО тонких плівок CdSn-типу провідності на поверхню монокристалів CdTe дозволив отримати гетеропереходи CdS/CdTe для здійснення ефективного перетворення сонячного світла в електричну енергію на підкладках з великими площами.

Висновки здобувача щодо **практичної значимості** виконаних досліджень є обґрунтованими. Визначено оптимальні умови отримання методами ХО і ХПО напівпровідникових тонких плівок сульфідів та селенідів металів підгрупи цинку, а також твердих розчинів і гетероструктур на їхній основі за результатами експериментальних даних для властивостей тонких плівок та досліджень механізму і кінетики їх синтезу. Синтезовано тонкоплівкові тверді розчини $Cd_xZn_{1-x}S$, ZnS_xSe_{1-x} , HgS_xSe_{1-x} та виготовлено структури, 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 виготовлення фото чутливих гетероструктур спрощується при використанні методу ХПО і це може стати основою для масового виробництва тонкоплівкових сонячних елементів.

Фундаментальність та **практична значимість** одержаних результатів підтверджується достатньою кількістю наукових публікацій автора – за матеріалами дисертації опубліковано 55 наукових праць, з них 22 статті, з яких 7 індексуються у наукометричній базі даних Scopus, та 33 тези доповідей на міжнародних та українських наукових конференціях, отримано 5 патентів України на корисну модель, що повністю відповідає вимогам МОН України.

Зміст автореферату та опубліковані роботи достатньо повно охоплюють основні положення та результати дисертаційної роботи. Дисертаційна

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

Узагальнюючи, можна сказати, що Шаповалом П.Й. виконана велика наукова робота, яка позбавлена суттєвих недоліків, проте до змісту дисертаційної роботи є певні зауваження.

1. На рис. 5.18 (ст. 278) варто було дати певні усереднення похідної, оскільки зображені коливання відображають результат диференціювання незгладженої експериментальної функції (випадкові впливи на експериментальні вимірювання), однак в деяких місцях справді спостерігаються значимі екстремуми першої похідної.

2. На ст. 308 вказано, що “функцією відгуку був вміст іонів кадмію в одержаних тонких плівках y ”. На рис. 5.38 (ст. 309) одиниці вимірювання цієї величини мг/дм^3 , тому необхідно пояснити, якою концентрацією більш доцільно характеризувати вміст кадмію в тонких плівках: поверхневою, чи об’ємною. Крім того, плутанину в дане питання вносять також рисунки 5.39 та 5.40 на ст. 311, де вказується порівняння маси кадмію (мг) в плівках (експериментальна та за моделлю). Виникає запитання, який зв’язок між рівняннями моделі та цими рисунками ?

3. Математичні моделі згідно рівнянь (1) та (2) (позначення рівнянь має включати номер розділу, чого немає в роботі для даного випадку) на ст.309 є достатньо складними, тому важливо для оцінки значимості коефіцієнтів цих регресій показати розмах коефіцієнтів в окремій таблиці ($a_i \pm \Delta a_i$).

4. Для встановлення відповідності між текстом, який описує рис. 5.38 (ст. 309) на даному рисунку необхідно дати числові позначення верхньої (ймовірно – вміст іонів кадмію) та лівої (ймовірно – концентрація розчину початкової солі кадмію) осей.

5. На ст. 338-342 наведено результати синтезу і дослідження властивостей плівок $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$. Наведено умови термічної обробки для отримання плівок, що відповідають вимогам до поглинаючого шару ефективних

сонячних елементів. Проте, у роботі відсутні результати по створенню плівкових структур, наприклад, $\text{CdS/CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$. Чому?

6. Підпис до рис. 6.29 на ст. 351 – це не тільки “*різні масштаби осі Y*”, але ще і різні ділянки для X-осі. Можливо, у підписі до рисунка треба вказати, що ліва його частина стосується аргентум (I) сульфїду, а права – цинк сульфїду. Аналогічно, підпис до рис. 6.33 на ст. 353, але вже стосовно сполук ZnS та ZnO . На рис. 6.37 (ст. 356) вже фрази в дужках немає. Не вказано масштаб на рис. 6.54-6.55 (ст 368).

7. У реченні на ст. 340 “*Простір між кристалітами заповнений індієм, а сірка розподілена по площі*” треба, мабуть, вказати на якій площі розподілена сірка – можливо на всій?

8. Деякі числові значення, наприклад, енергія активації (висновок 4), вказані з завищеною точністю.

9. Дисертаційна робота написана належною українською літературною мовою, але в текстах іноді зустрічаються кальковані переклади з російської. Термін «*область*» (перейшло з російськомовної наукової літератури) в українській термінології спектрального аналізу краще замінити на термін «*ділянка*». *Вихідні* (від рос. *исходные*) – правильно *початкові* (10 використань в дисертації ст.4, 39, 40, 80, 109, 138, 138, 155, 159, 187 та 2 використання в авторефераті ст.7, 21). *Аміачні системи* (від рос. *аммиачные системы*) – правильно *амонійні системи*, тобто системи, які містять іон амонію NH_4^+ . *В якості* (дисертація ст. 208) – правильно *як*. Незрозумілими є вирази: -«*наявність вільних дірок і пустот з кристалографічною орієнтацією (111)*.» (ст. 126); - «*дефектність поверхні – $1.8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$* » (висновок 4).

10. Недостатньо повно представлені в дисертації способи отримання контактів для вимірювання електричних властивостей плівок та їх параметри (зокрема, омичність або випрямляючі характеристики), а саме вони визначають вигляд ВАХ і дозволяють отримати багато важливої реальної інформації щодо отриманого матеріалу та його можливого застосування.

Вказані зауваження не стосуються основних положень та експериментальних результатів дисертаційної роботи Шаповала П.Й. і не знижують її наукової цінності. Значний об'єм експериментальних досліджень, одержані вагомі результати та їх інтерпретація, які пройшли належну апробацію на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях, дозволяє вважати дисертаційну роботу *закінченим науковим дослідженням*.

Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота **Шаповала Павла Йосифовича** «Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали та структури на основі сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку» за науковим рівнем, актуальністю, новизною одержаних результатів та їх інтерпретацією, фундаментальною та практичною значимістю, ґрунтовністю висновків повністю відповідає паспорту спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія, вимогам «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 П.Й. заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент:

доктор хімічних наук, професор,
проректор з наукової роботи та міжнародних зв'язків
Чернівецького національного університету
імені Юрія Федьковича



П.М. Фочук