

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Созанського Мартина Андрійовича «Синтез плівок цинк сульфідів і цинк селенідів та структури на їх основі», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Розвиток сучасної електронної техніки сприяє пошук нових функціональних матеріалів з комплексом необхідних фізико-хімічних, електрофізичних та оптичних властивостей. Зменшення матеріальних витрат, висока екологічність, простота та відтворюваність технологій стимулює проведення наукових досліджень щодо поступової заміни токсичних кадмійвмісних плівок, які використовуються на сучасному етапі в якості ефективних фотоперетворюючих елементів, нетоксичними композитними аналогами на основі гетероструктур цинк сульфідів і цинк селенідів. Проте основні оптикоелектричні характеристики тонких плівок халькогенідів ZnS та ZnSe, які визначають їх практичне використання в якості тонкоплівочних елементів сонячних батарей, оптичних детекторів, світлодіодів тощо, визначаються морфологією поверхні, яка залежить від умов їх синтезу. Саме тому дисертаційне дослідження Созанського Мартина Андрійовича, яке присвячено розробці методів одержання напівпровідникових плівок цинк сульфідів та цинк селенідів, складних структур на їх основі, встановленню впливу природи комплексоутворюючого реагента на їх оптичні і структурні параметри, вивченню кінетики процесів хімічного осадження, морфологічних параметрів тонких плівок, що дозволяє вибрати найбільш оптимальні методи та технологічні умови синтезу, є **актуальним**, має як **фундаментальне**, так і **практичне** значення.

Дисертаційна робота Созанського М.А. виконана в рамках наукового напрямку кафедри аналітичної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету «Львівська політехніка» «Синтез та аналіз нових речовин і матеріалів» (номер державної реєстрації 0113U005264), гранту НАТО G4687 «New Phytotechnology for Cleaning Contaminated Military Sites».

Дисертаційна робота Созанського М.А. «Синтез плівок цинк сульфідів і цинк селенідів та структури на їх основі» складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (складається із 136 найменувань), викладена на 146 сторінках, містить 89 рисунків, 29 таблиць.

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

У **першому розділі** роботи проаналізовано фазові рівноваги у подвійних системах Zn–S та Zn–Se, вказано на умови формування бінарних сполук ZnS та ZnSe в цих системах, проведено аналіз їх кристалічних структур. Дано ґрунтовний аналіз методів одержання тонких плівок бінарних сполук ZnS, ZnSe та

композиційних матеріалів на їх основі, а також звернуто увагу на переваги та недоліки різноманітних методів синтезу.

Другий розділ присвячений огляду методів синтезу тонких плівок сполук ZnS, ZnSe, твердих розчинів та складних структур на їх основі, методик експериментальних досліджень, що використовувались при виконанні дисертаційної роботи. Дисертантом використано сучасні методи дослідження: рентгенівський фазовий та структурний аналізи, оптична спектроскопія, молекулярно-абсорбційна спектроскопія, скануючи електронна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія, інверсійна вольтамперометрія, програмно-розрахункові комплекси для кристалохімічного аналізу *PowderCell*, *FullProf*, квантово-хімічних розрахунків *MOPAC 2012* (напівімперичний метод PM7), що вказує на **достовірність** одержаних результатів.

У *третьому розділі* представлено результати щодо оптимізації параметрів синтезу тонких плівок ZnS та ZnSe, вивченню кінетичних закономірностей процесів осадження (часу, температури, концентрації халькогенізатора), впливу різних комплексоутворюючих реагентів на морфологічні та оптичні властивості, вивченню швидкостей реакцій та енергії активації синтезу тонких плівок.

У *четвертому розділі* наведено відомості щодо одержання твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}S$ і ZnS_xSe_{1-x} і композиційних структур, які складаються з подвійних шарів ZnS/CdS, ZnS/HgS, ZnS/CuS, ZnS/Ag₂S, ZnS/ZnO, ZnS/Si, ZnSe/ZnS, ZnSe/CdS, ZnSe/HgS, ZnSe/Ag₂S, вивченню їх фазового складу, оптичних та морфологічних властивостей.

У *п'ятому розділі* представлено результати моделювання перебігу реакцій синтезу тонких плівок ZnS та ZnSe на основі використання різних комплексоутворюючих реагентів (тринатрій цитратом у лужному середовищі, натрій гідроксидом, амоній гідроксидом/гідразин гідратом) з використання квантово-хімічних розрахунків (програмний комплекс *MOPAC 2012*, напівімперичний метод PM7). Базуючись на одержаних даних квантово-хімічного моделювання та експериментальні результати кінетичних досліджень запропоновано механізм синтезу плівок ZnS та ZnSe методом хімічного осадження.

Основні положення, наукова новизна, достовірність одержаних результатів дисертаційної роботи Созанського М.А. обґрунтовані чисельними експериментальними даними, одержаними за допомогою сучасних фізико-хімічних методів. Серед основних результатів роботи, які визначають її **новизну**, можна відмітити:

- Вперше на основі вивчення кінетичних особливостей процесів хімічного осадження – впливу кількісного складу вихідного цинквмісного робочого розчину, температури і часу, природи комплексоутворюючого реагента, концентрації халькогенізатора на вихід продуктів реакцій – розроблено оптимальні технологічні умови синтезу тонких плівок ZnS – молярні концентрації солі цинку 0.04 М, тринатрій цитрату 0.04 М і тіосечовини 0.10 М

в робочому розчині, час осадження – 80 хв, температура – 70 °С; тонких плівок ZnSe – молярні концентрації солі цинку 0.08 М, натрій гідроксиду 5.0 М, селену 0.10 М, гідазин гідрату 0.15 М в робочому розчині, час осадження – 40 хв, температура – 80 °С.

- Вперше вивчено вплив природи комплексоутворюючого реагента (тринатрій цитрату, натрій гідроксиду, суміші амоній гідроксиду/гідазин гідрату) на фазовий склад, морфологію поверхні, товщину, оптичні та структурні параметри плівок ZnS і ZnSe.
- Вперше встановлено основні кінетичні параметри та ефективні енергії активації процесів хімічного осадження плівок ZnS і ZnSe з використанням різних комплексоутворюючих реагентів.
- Одержані за оптимальних умов плівки ZnS і ZnSe однофазні, однорідні за всією поверхнею, відповідають вимогам щодо напівпровідникових фоточутливих елементів і можуть стати основою для їхнього виробництва.
- Вперше вивчено фазовий склад, оптичні та морфологічні параметри отриманих плівкових твердих розчинів заміщення $Cd_xZn_{1-x}S$, ZnS_xSe_{1-x} і композиційних структур, які складаються з подвійних шарів ZnS/CdS, ZnS/HgS, ZnS/CuS, ZnS/Ag₂S, ZnS/ZnO, ZnS/Si, ZnSe/ZnS, ZnSe/CdS, ZnSe/HgS, ZnSe/Ag₂S. Встановлено, що використання методу хімічного осадження сприяє спрощенню та зменшенню матеріальних витрат на процес виготовлення композиційних матеріалів і може стати основою для практичного виробництва сонячних батарей на їх основі.
- Вперше з використання квантово-хімічних розрахунків (напівімперичний метод РМ7) проведено моделювання можливих схем перебігу реакцій синтезу тонких плівок ZnS і ZnSe при різних комплексоутворюючих реагентах та шляхом порівняння отриманих математичних результатів з експериментальними даними запропоновано хімізм процесу.

Висновки здобувача щодо **практичної значимості** виконаних досліджень є обґрунтованими. Одержані результати щодо вдосконалення технологічних умов методу хімічного осадження, визначення кінетичних характеристик, механізмів синтезу тонких плівок цинк сульфід та цинк селенід слугують науковою основою для цілеспрямованого пошуку перспективних функціональних матеріалів на їх основі, тонких плівок твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}S$, ZnS_xSe_{1-x} і композиційних структур, які складаються з подвійних шарів ZnS/CdS, ZnS/HgS, ZnS/CuS, ZnS/Ag₂S, ZnS/ZnO, ZnS/Si, ZnSe/ZnS, ZnSe/CdS, ZnSe/HgS, ZnSe/Ag₂S з прогнозованими властивостями для потреб електронної техніки. Квантово-хімічне моделювання процесів синтезу плівок на основі ZnS і ZnSe може бути використане для вивчення споріднених систем на основі напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$, а також в якості довідникового матеріалу спеціалістами в галузі неорганічного матеріалознавства. Запропонована методика хімічного осадження синтезу тонких плівок ZnS і ZnSe та гетероструктур на їх основі може

бути застосована для масового виробництва фоточутливих елементів, що підтверджується одержаним патентом України на корисну модель.

Оформлення дисертаційної роботи відповідає існуючим вимогам, інтерпретація експериментальних результатів проведена на належному науковому рівні.

Зміст автореферату достатньо повно охоплює основні положення та результати дисертаційної роботи, що відображено у 20-и публікаціях дисертанта (7 статей у фахових закордонних та вітчизняних виданнях, 12 тезах доповідей на наукових конференціях, деклараційний патент України на корисну модель).

Щодо змісту дисертаційної роботи Созанського М.А. є певні зауваження, а саме:

1. Дисертантом проведена значна робота по вивченню кінетики процесів осадження тонких плівок ZnS в залежності від різних факторів. Так при вивченні зміни маси Цинку від часу осадження в присутності тринатрій цитрату зазначено, що при тривалості осадження більше за 120 хв маса Цинку залишається незмінно, але при вивченні морфології поверхні поряд з ZnS виявлено існування співосадженого NaCl. Яка причина появи кристалів натрій хлориду саме при довготривалому процесі осадження, хоча концентрація вихідного розчину 0.04M ZnCl₂ відповідає оптимальній (стор.59), а натрій хлорид при цій температурі повинен бути в дисоційованому стані. Також для плівок ZnSe при тривалості більш ніж 40 хв маса Цинку зменшується, що пояснюється процесом вимивання часток ZnSe в об'єм розчину (рис.3.19, стор.62). На мою думку маса цинку повинна залишатися сталою завдяки встановленню динамічної рівноваги між розчином та осадом з цинк селеніду.

2. Під час синтезу плівок на основі твердого розчину заміщення Cd_xZn_{1-x}S використовували розчин, в якому кількість CdSO₄ в 20 разів менша за кількість ZnCl₂. Це необхідно було, як стверджує дисертант, для уникнення послідовного осадження шарів CdS та ZnS. Постає питання – чому саме 20-и кратне перевищення концентрації цинк хлориду на кадмій сульфатом приводить до утворення твердих розчинів і яким чином в подальшому можливо контролювати постійний склад твердих розчинів Cd_xZn_{1-x}S для відтворюваності результатів?

3. На мою думку, володіючи значеннями мікроаналізу (ваговий % та атомний % вміст елементів) поверхонь плівок Cd_xZn_{1-x}S (табл.4.1, стор.74), слід було привести точний склад твердого розчину (x=0.667). Аналогічно для тонких плівок ZnS_xSe_{1-x} (табл.4.2, стор.77).

4. Одержання структур ZnSe/ZnS здійснювали шляхом процесу хімічного осадження ZnSe на підкладку з шаром ZnS. Дисертантом при обговоренні результатів не звернуто увагу на можливість утворення твердих розчинів ZnS_xSe_{1-x} на границі поділу фаз за рахунок взаємної міжшарової дифузії йонів S²⁻ та Se²⁻, що може знайти свої підтвердження за перегинами (ледь помітними) на спектрах рис.4.30 (ст.95) при 375 нм та 4.31 (ст.96) при 3.25 eV. Аналогічно при синтезу

структур $ZnSe/Ag_2S$ можливе утворення твердого розчину $Ag_{2x}Zn_{1-x}S$ (спектр оптичного поглинання рис.4.20, ст.88 при 3.3 eV).

5. Під час вивчення залежностей кінетичних параметрів реакцій синтезу тонких плівок з тексту дисертації не повністю є зрозумілим – базуючись на які рівняння було визначено швидкість хімічних реакцій W_{max} , значення LnA (передекспоненційний множник A) та енергії активації Ea (табл.3.7, стор.71) ? Якщо вони встановлювались на основі рівняння Арреніуса, то необхідно було вказати який порядок реакції використовували при визначенні значення константи швидкості реакції.

6. У роботі зустрічаються певні неточності. На стор.69 (рис.3.28) представлено розрахунок значення концентрації $C_{max}=(C_A+C_B)/2$, це середнє, а не максимальне значення концентрації. Зустрічаються помилки в посиланнях на рисунки (рис.3.3.б та 3.3.в, стор.46), таблиці (посилання на табл.2.2, стор.32, яка відсутня), певні значення («визначені оптичні ширини заборонених зон становлять 2.56 eV і 3.68 eV, що характерно для сполук ZnS і CdS », стор.80 необхідно поміняти на CdS і ZnS). Некоректно представлений рис.3.1, стор.44 (три профілі дифрактограм плівок ZnS , єдина шкала інтенсивності по осі OY). Рівняння та формули в тексті дисертації не пронумеровані.

Вказані зауваження не стосуються основних положень та експериментальних результатів дисертаційної роботи Созанського М.А. і не знижують її наукової цінності. Одержані 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 Созанського Мартина Андрійовича «Синтез плівок цинк сульфїду і цинк селенїду та структури на їх основі» за об'ємом, науковим рівнем, актуальністю, новизною одержаних результатів та ґрунтовністю висновків відповідає вимогам Порядку присудження наукових ступенів, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. №567, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

16.01.2017 року

Офіційний опонент:

Заслужений діяч науки і техніки України,
доктор хімічних наук, професор,
завідувач кафедри неорганічної хімії УжНУ

Барчій І.Є.

Підпис доктор хімічних наук, професора Барчій І.Є. засвідчую:

Вчений секретар ДВНЗ
«Ужгородський національний університет»



Мельник О.О.

16.01.2017