

ВІДЗИВ

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

Проблема, яка розробляється в рецензованій дисертації, безумовно є актуальною для України. Розвиток науки і техніки безпосередньо пов'язаний з одержанням і використанням різноманітних матеріалів із специфічними фізико-хімічними властивостями. В першу чергу це стосується розробки тонкоплівкових матеріалів і вимагає не лише постійного експериментального пошуку оптимальних умов синтезу, а цілеспрямованого підходу до їхнього вибору з метою отримання матеріалів із комплексом різнофункціональних властивостей. Це повинно сприяти вирішенню важливої науково-практичної проблеми – встановленню взаємозв'язку між складом, структурою та властивостями тонких плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку і стати початком експериментальних розробок нових матеріалів із заданими властивостями для тонкоплівкових фоточутливих елементів.

Тонкі плівки сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку, а також їхні комбінації, належать до групи напівпровідникових матеріалів з унікальними властивостями. Їх широко використовують для виготовлення оптичних матеріалів, фотоелементів сонячних батарей, лазерів, фоторезистів, детекторів рентгенівського випромінювання, люмінофорів. В останні десятиліття для виготовлення плівкових напівпровідникових матеріалів домінують методи, основані на хімічних процесах у розчинах. Зараз для виготовлення тонких плівок сульфідів і селенідів металів використовують рецептурно-експериментальний підхід, який не враховує сукупний вплив умов синтезу, природи підкладок і складу реакційної суміші на хімізм процесу, структуру і, відповідно, властивості плівок. Механізми процесу осадження є схематичними. Тому активно ведеться пошук як альтернативних матеріалів для заміни токсичних складових і спрощення реакційних сумішей, так і твердих розчинів, які мають інші, кращі, властивості, порівняно з вихідними плівками. Тому розробка і вдосконалення методів, які б дозволили впливати на матеріал в процесі синтезу і отримувати покриття із заданими властивостями, – є актуальним науковим завданням як у практичному, так і теоретичному аспекті.

Про важливість і актуальність дисертації П.Й. Шаповала свідчить, зокрема, і те, що тематика його дослідно-технологічних та пошукових робіт пов'язана з науковим напрямом кафедри аналітичної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету "Львівська політехніка" "Синтез та аналіз нових речовин і матеріалів" (№ державної реєстрації 0113U005264). Робота виконувалась 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). Робота координується Науковою радою НАН України з проблеми "Неорганічна хімія". Розроблені під час виконання роботи методики досліджень вмісту металів підгрупи цинку у тонких плівках 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".

Автор поставив собі за мету розвинути наукові основи синтезу напівпровідникових тонких плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку методами осадження з водних розчинів шляхом і встановити закономірності перебігу хімічних процесів, що визначають взаємозв'язок між складом, структурою та властивостями плівок. Для цього П.Й. Шаповал визначив граничні умови утворення плівок на основі термодинамічних величин та здійснити цілеспрямований вибір компонентів робочих розчинів для гідрохімічного синтезу тонких, дослідив стабільність та фазову однорідність синтезованих плівок, встановив лімітуючі стадії процесу гідрохімічного синтезу та механізм зародження і росту тонких плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку, обґрунтувати вибір складу реакційної суміші для отримання тонкоплівкових матеріалів із заданим набором властивостей методами хімічного осадження (ХО), встановив можливості використання та особливості методу хімічного поверхневого осадження для нанесення покриттів тонкоплівкових матеріалів на основі халькогенідів металів підгрупи цинку на великі площі і синтезував змішані тонкоплівкові матеріали та тонкоплівкові композиції.

Треба відразу відмітити, що поставлену мету дисертантом було досягнуто. В результаті проведених П.Й. Шаповалом досліджень розвинуто науковий напрям синтезу тонких (до 100 нм) напівпровідникових плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку методами гідрохімічного синтезу.

У роботі розвинуто науковий напрям синтезу тонких (до 100 нм) напівпровідникових плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку методами гідрохімічного синтезу. Наукова новизна роботи полягає в тому, що вперше розраховано граничні умови утворення твердої фази сульфідів і селенідів Цинку, Кадмію та Меркурію з використанням 16 доступних комплексоутворюючих реагентів, що дозволило запропонувати обґрунтований вибір складу реакційних систем. П.Й. Шаповал дослідив 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 і запропонував спосіб синтезу плівок ZnS кубічної модифікації з розчину NaOH. Вперше розробив спосіб визначення концентрацій цинку і кадмію у тонких плівках сульфідів (селенідів) цинку і кадмію і на основі цього способу запропоновано експрес-методику оцінки товщини плівок.

Одержані експериментальні данні властивостей тонких плівок разом з результатами досліджень механізму і кінетики їхнього синтезу мають практичне значення оскільки дозволили визначити оптимальні умови одержання напівпровідникових тонких плівок сульфідів та селенідів металів підгрупи цинку, а також твердих розчинів і гетероструктур на їхній основі. Це дозволяє синтезувати низку структур, які складаються з подвійних шарів тонких плівок халькогенідів металів підгрупи цинку у різних комбінаціях на плівкових та об'ємних підкладках. Важливою є розробка експрес-методики визначення товщини напівпровідникових тонких плівок і вмісту у них цинку, кадмію та меркурію методами інверсійної вольтамперометрії та рентгенофлуоресцентного аналізу.

Дисертаційна робота П.Й. Шаповала “Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали та структури на основі сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку” має традиційну структуру і складається із вступу, шести розділів тексту, висновків, списку цитованої літератури, який містить 506. Матеріал викладено на 445 сторінках, включаючи 201 рисунок та 53 таблиці.

У «**Вступі**» автор досить чітко обґрунтував актуальність та сформулював мету роботи, читачеві зрозуміла її актуальність, важливість, наукова новизна та

відповідність поставлених завдань рівню докторської дисертації в галузі хімічних наук, зокрема в неорганічній хімії.

Перший розділ – це аналітичний огляд літератури. Проведено аналіз 376 літературних першоджерел за темою дисертаційної роботи. В основному це видання 2000-х – 2017-х років, але є посилання і на більш пізні публікації. Більша частина – це закордонні публікації англійською мовою. Огляд досить структурований і дає літературні 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. Детальний аналіз літературних даних дозволив автору без особливих проблем визначитись із завданнями досліджень.

Другий розділ присвячений особливостям синтезу тонких плівок та методам дослідження їх властивостям. 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 і структур на їхній основі.

Третій розділ присвячений аналізу іонних рівноваг у досліджуваних системах; обґрунтовано концентраційні межі вихідних речовин і діапазони значень рН за яких можливе осадження тонких плівок халькогенідів цинку, кадмію та гідраргеруму без домішок побічних продуктів з використанням лігандів різної природи.

З метою встановлення меж значень рН і мінімальних концентрацій іонів металу, за яких можливе утворення малорозчинних цільових продуктів і неможливість утворення небажаних гідроксидів П.Й. Шаповалом було проведено як теоретичні розрахунки, так і експериментальні дослідження. Як халькогенізатори було вибрано тіокарбамід $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ і натрій селеносульфат $(\text{Na}_2\text{SeSO}_3)$, а як комплексоутворюючі реагенти вибрано 16 доступних речовин. При збільшенні значень константи стійкості відповідних комплексів зростає значення мінімальної концентрації металу, необхідної для початку утворення малорозчинного ZnS .

Для утворення малорозчинного ZnSe необхідно забезпечити значні концентрації іонів селену у розчині і підтримувати їх впродовж всього часу синтезу. Запропоновано синтез плівок ZnSe проводити у середовищі NaOH , у якому іони Se^{2-} у високих концентраціях генеруються внаслідок розчинення елементарного селену. Це дозволяє уникнути утворення $\text{Zn}(\text{OH})_2$ і спростити

реакційну систему, бо NaOH одночасно буде і комплексоутворювачем, і регулятором рН.

З даних граничних умов утворення CdS і CdSe видно, що, можливо використання менших кількостей вихідних солей кадмію. Через основні властивості, які проявляє Cd(OH)₂, для синтезу плівок халькогенідів кадмію, як комплексоутворюючі реагенти використано: Na₂S₂O₃, NH₃·H₂O/N₂H₄·H₂O і Na₃C₆H₅O₇.

Синтез плівкових матеріалів халькогенідів гідраргеруму супроводжується труднощами, які виникають внаслідок неможливості застосування типових комплексоутворюючих реагентів для регулювання швидкості реакції, що успішно використовували для синтезу плівок халькогенідів цинку та кадмію.

Утворення малорозчинних HgS чи HgSe як доступні та ефективні реагенти можна використати натрій тіосульфат, калій йодид і тіокарбамід. Для синтезу плівок HgSe найдоцільніше використовувати натрій тіосульфат чи калій йодид. За однакових умов швидкість реакцій синтезу халькогенідів меркурію буде максимальною. Для забезпечення відповідної швидкості реакції було прийнято рішення проводити синтез при значенні рН, близькому до нейтрального.

У четвертому розділі П.Й. Шаповал подав результати досліджень впливу процесів комплексоутворення у методах ХО на властивості тонких плівок халькогенідів цинку, кадмію і меркурію. Навів розроблені методики синтезу плівок ZnS, HgS та HgSe, показав можливість отримання плівкових покриттів без примусової орієнтації відносно підкладки.

На жаль отримати покриття задовільної якості П.Й. Шаповалу за теоретично розрахованих концентрацій не вдалося і він одержував плівки ZnS, оптимізуючи як концентрацію ZnCl₂, так і значення рН розчинів. Рентгеноструктурним аналізом синтезованих зразків він визначив, що при використанні Na₃C₆H₅O₇ і NaOH, як комплексоутворювачів модифікація ZnS і ZnSe у плівках кубічна, фаза типу сфалериту без домішок, а плівки, одержані з використанням NH₃·H₂O/N₂H₄·H₂O, містять фазу ZnS (сфалерит) і значну кількість ZnO гексагональної модифікації.

Синтезовані за оптимальних умов плівки ZnSe утворюють однорідні покриття з частинок сферичної форми, як і у випадку синтезу плівок ZnS з використанням NaOH, як комплексоутворювача.

Дослідження активаційних параметрів синтезу плівок ZnS і ZnSe показало, що кінетичні криві мають типовий S-подібний характер, які характерні для автокаталітичного характеру процесу синтезу плівок.

Показано, що за сукупністю всіх стадій реакцій осадження плівок ZnS і ZnSe, енергетично найвигідніше себе поводить NaOH при синтезі ZnS. Синтез плівок ZnSe потребує більших енергетичних затрат для їх формування, ніж плівок ZnS.

П.Й. Шаповал вперше запропонував спосіб синтезу плівок HgS, у якому тіокарбамід буде одночасно і комплексуючим, і халькогенізуючим реагентом. Він встановив оптимальні концентрації реагентів вихідного розчину, рН, температура проведення синтезу та час одного циклу осадження.

При збільшенні рН робочого розчину товщина плівок зростає. Це дає можливість у вибраному інтервалі рН отримувати плівки HgS заданої товщини.

Плівки HgSe синтезували з розчинів Na_2SeSO_3 , з комплексоутворюючими реагентами - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KI, KSCN.

Дисертант провів оптимізацію вихідних концентрацій реагентів для синтезу плівок HgSe, тривалості осадження, температури і рН розчину. Дослідження морфології поверхні плівок HgSe за оптимальних умов показали, що вони є суцільними і однорідними.

Для розробленого способу синтезу відбувається найефективніше використання реагентів, що пояснюється одночасним використанням декількох факторів зменшення швидкості реакції синтезу плівок HgSe. По-перше, осадження проводилося у середовищі з $\text{pH} > 7$, по-друге, синтез проводили за кімнатної температури, а по-третє, суттєвого зменшення швидкості реакції в об'ємі вдалося досягнути за рахунок введення значного надлишку натрій тіосульфату до розчину.

П'ятий розділ П.Й. Шаповал присвятив дослідженню особливостей синтезу і властивостей тонких плівок халькогенідів цинку, кадмію і гідраргеруму методом хімічного поверхневого осадження. Проаналізував особливості кристалічної структури тонких плівок CdS, знайшов оптимальні умови термічної обробки з метою покращення їхніх властивостей. Він запропонував безаміачний спосіб хімічного поверхневого осадження тонких плівок CdSe і розробив математичну модель процесу хімічного поверхневого осадження плівок CdS і CdSe. Описав відмінності процесів росту тонких плівок у методах хімічного поверхневого осадження і хімічного осадження.

Для дослідження закономірностей хімічного поверхневого осадження використано розчини п'яти солей кадмію: CdSO_4 , CdCl_2 , CdI_2 , $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

Дисертант встановив, що для плівок CdSe характер зміни пропускання є іншим, ніж для плівок CdS. У випадку CdS зростання пропускання при

переході з короткохвильової області в довгохвильову проходить через максимум, після чого починає лінійно зменшуватися. Для плівок CdSe збільшення пропускання не має максимуму і зростає у довгохвильовій області. До того ж при осадженні CdSe дисперсія середніх значень товщини плівок, шорсткості поверхні і розміру зерен є значно меншою, ніж CdS, отриманих за однакових умов.

Максимальних змін зазнали плівки, осаджені з розчину CdI₂. Термічна обробка збільшує інтенсивності усіх піків, що підтверджує значне збільшення кристалічності структури внаслідок відпалу. Внаслідок відпалу зменшується оптичне пропускання плівок на 20 %.

Для встановлення оптимальних умов відпалу П.Й. Шаповал використав плівки CdS товщиною 50 та 90 нм, вибрано температуру 400 °С, час – 60 хв та атмосфери Ar, CdCl₂ і повітря.

Розроблений безаміачний спосіб хімічного поверхневого осадження плівок CdSe дозволив синтезувати рівномірні і суцільні плівки CdSe з доброю адгезією до поверхні.

За результатами математичного моделювання П.Й. Шаповал побудував номограму залежності функції відгуку (y) від концентрації вихідної солі (C_1) та тіокарбаміду (C_2), температури (T) та тривалості осадження (t) і з даної номограми вивив математичний вираз для обчислення вмісту іонів кадмію.

На основі математичної моделі ним вибрано оптимальні умови синтезу та осадженню плівок CdS та CdSe з різних солей кадмію. У вибраних на основі математичної моделі умов осаджено суцільні, міцні плівки CdS і CdSe із дзеркальною поверхнею і доброю адгезією до підкладки.

Підтвердженням адекватності встановленого математичного виразу є те, що вміст кадмію в синтезованих плівках CdS відрізнявся не більше, як на 10 % від розрахованих значень. Для плівок CdSe різниця між експериментальними і розрахованими значеннями вмісту кадмію у плівках CdSe є більшою і тому методика синтезу з безаміачного розчину плівок CdSe заданої товщини потребує вдосконалення.

Кількість частинок на поверхні плівок CdS знаходиться у межах 10^6 см⁻², а плівок CdSe – 10^8 см⁻². Для порівняння, найкращі відомі результати для кількості частинок на поверхні осаджених з розчинів плівок складають 10^8 см⁻².

Створені методом хімічного поверхневого осадження плівки гідраргерум селеніду містять фазу кубічної модифікації HgSe з незначним надлишком атомів селену. Поверхня плівок вкрита кристалами HgSe зі стехіометрією, близькою до ідеальної.

У шостому розділі П.Й. Шаповалом представлено результати досліджень властивостей створених тонкоплівкових зразків, 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 методу хімічного поверхневого осадження для нанесення тонких плівок CdS на поверхні підкладок CdTe отримуються гетероструктури, які є досконалішими порівняно з відомими.

Синтезовано і досліджено структурні, морфологічні та оптичні властивості тонкоплівкових твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}S$, ZnS_xSe_{1-x} , HgS_xSe_{1-x} . Проведені експериментальні дослідження підтвердили високу ефективність використання методу хімічного осадження для отримання плівок твердих розчинів.

Отримано зразки плівок халькогенідів цинку без примусової орієнтації до матеріалу підкладок, які можна відокремити від поверхні. Методом хімічного осадження створено гетероструктури ZnS/Si, а для створення структур CdS/Si та CdSe/Si плівки CdS та CdSe осаджували методом хімічного поверхневого осадження на пласкі і на мікротекстуровані пластини.

Підкладки Si після процесу хімічного поверхневого осадження CdS та CdSe були вкриті по всій робочій площі суцільною однорідною плівкою.

Для виготовлених гетеропереходів CdS/CdTe досліджено спектральні залежності відносної квантової ефективності фотоперетворення за умови освітлення зі сторони плівок. Для структур, виготовлених на різних підкладках, спектри виявилися подібними, що свідчить про відтворюваність властивостей хімічного поверхневого осадження плівок.

Важливо підкреслити, що в дисертаційній роботі П.Й. Шаповала органічно поєднується синтез неорганічних матеріалів із застосуванням цілого комплексу фізико-хімічних досліджень і математичне моделювання.

При всіх позитивних враженнях від роботи, по ній можна зробити деякі зауваження. Особливо слід відмітити:

1. Не чітко сформульоване завдання відносно «дослідження ... перспектив застосування тонкоплівкових композиційних матеріалів на основі халькогенідів металів підгрупи цинку» (стор. 48), оскільки це вже розкрито в актуальності роботи (стор. 46).

2. Досить лаконічно, схематично і не зовсім зрозуміло подано опис методу ХПО у «Методах синтезу тонких плівок» (стор. 137-138).

3. На стор. 157 автор пише, що «відсутня будь-яка систематизація результатів, яка б дозволяла прогнозувати вибирати комплексоутворювач».

Але автор і сам не створює таку систематизацію, а розглядає обмежену кількість комплексоутворювачів.

4. Дуже добре пише автор, що «такий підхід, який охоплює різноманітні аспекти неорганічної хімії, фізики і хімії твердого тіла, кристалохімії та матеріалознавства дозволить зробити **загальні правила, які мають стати основою** (виділено мною) для встановлення взаємозв'язку між складом, структурою та властивостями тонких плівок металів підгрупи цинку». Але по-перше, чом у тільки підгрупи цинку, по-друге, а вплив методу одержання плівок і, по-третє, а які загальні правила, які стали основою, зробив автор.

5. Який сенс проводити розрахунки концентрацій солей для синтезу плівок, якщо «отримати покриття при розрахованих концентраціях не вдалося» (стор. 199)?

6. Якщо врахувати, що теплота утворення ZnO 300 кДж/М, $Zn(OH)_2$ приблизно 640 кДж/М, CO_2 біля 400 кДж/М, а SiO_2 , - 860 кДж/М то важко уявити, що теплота утворення комплексів у водному розчині солей цинку буде становити більше 3000 кДж/М (стор. 220, табл. 4.4).

7. На стор. 224 і рис.4.3.1 мова йде не про механізм синтезу, а певну схему синтезу. Якщо говорити про механізм, то його треба довести, а не запропонувати з наочних уявлень.

8. Якщо спочатку утворювати плівку сульфід кадмію, а потім селеніду кадмію, то які гарантії, що формула кадмій селенідо-сульфіду наведена на стор. 229 $Cd_{0,43}S_{0,03}Se_{0,54}$ буде сталою?

9. Автор на стор. 294 пише, що його досліди «дозволяють стверджувати, що спосіб осадження і природа вихідної кадмій-вмісної солі впливають на структуру плівок». Рецензенту здається, що такий висновок можна зробити до проведення досліджень.

10. У висновках пункти 1, 8 і 10 є констатуючими і їх можна було б виключити.

В цілому, оцінюючи дисертацію П.Й. Шаповала, слід визнати, що вона має закінчений характер, достовірність наведених даних визначається ретельністю виконання і використанням найсучасніших фізичних методів дослідження, а також глибоких теоретичних підходів. Розроблені автором наукові положення сумлінно обґрунтовано. Це ж можна сказати і про висновки дисертації і зроблені рекомендації. Зауваження, які було зроблено по ходу розгляду дисертації, не мають кваліфікаційного характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Сформульовані у дисертації наукові положення, висновки і рекомендації викладені в розділі монографії, 22 статтях у наукових фахових вітчизняних та зарубіжних виданнях, 7 з яких індексуються у наукометричній базі даних Scopus, тезах 33 доповідей на міжнародних та українських наукових конференціях; отримано 5 патентів України на корисну модель.. Публікації і автореферат об'єктивно і в достатній мірі відображають зміст дисертаційної роботи.

Підсумовуючи вищесказане, вважаю, що дисертаційна робота Шаповала Павла Йосифовича “Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали та структури на основі сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку” за обсягом експериментальних даних та теоретичних узагальнень повністю відповідає сучасному рівню розвитку хімічної науки та вимогам п. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою КМУ № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016), що висуваються до докторських дисертацій, а її автор П.Й. Шаповал заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент -
професор кафедри неорганічної
хімії Київського національного
університету імені Тараса Шевченка,
доктор хімічних наук, професор



С.А. Неділько

Підпис С.А. Неділько засвідчую:

