

## РІШЕННЯ ЩОДО ПРИСУДЖЕННЯ НАУКОВОГО СТУПЕНЯ ДОКТОРА НАУК

Спеціалізована вчена рада Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України (м. Львів) прийняла рішення щодо присудження наукового ступеня доктора хімічних наук Шаповалу Павлу Йосифовичу на підставі прилюдного захисту дисертації “Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали та структури на основі сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку” у вигляді рукопису за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія 4 липня 2018 року, протокол № 12/3.

Шаповал Павло Йосифович 1973 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив у 1995 році Державний університет “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України за спеціальністю “Технологія переробки пластичних мас і еластомерів”.

Наукові ступені і вчені звання: кандидат хімічних наук з 2001 р., доцент кафедри аналітичної хімії з 2005 р. Працює на посаді доцента кафедри аналітичної хімії Національного університету “Львівська політехніка” МОН України з серпня 2004 р. до теперішнього часу.

Дисертація виконана на кафедрі аналітичної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України.

**Науковий консультант: Гладішевський Роман Євгенович** – член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор, проректор з наукової роботи Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Здобувач має 61 опубліковану працю за темою дисертації, з них 0 праць написаних без співавторів, 1 розділ монографії, 22 статті в наукових фахових виданнях, 7 з яких індексуються у наукометричній базі даних Scopus, 5 патентів України на корисну модель, в тому числі:

1. Н. Il'chuk. Chemical Surface Deposition of CdS Ultra Thin Films from Aqueous Solutions, Solar Cells. Н. Il'chuk, **P. Shapoval**, V. Kusnezh (2011) - Edited by L. A. Kosyachenko, ISBN 978-953-307-570-9, 468 pages, Publisher: InTech, Chapters published November 02, 2011. P. 381-404 DOI: 10.5772/821.

2. **P. Shapoval**. The effect of different complexing agents on the properties of zinc sulfide thin films deposited from aqueous solutions / **P. Shapoval**, M. Sozanskyi, I. Yatchyshyn, B. Kulyk, M. Shpotyuk, R. Gladyshevskii. // Journal “Chemistry and chemical technology” - Vol. 10(3). – 2016.- P. 317-323.

3. **P. Shapoval**. The conditions effect of obtaining CdS and CdSe films on their structural and optical properties / **P. Shapoval**, R. Guminilovych, I. Yatchyshyn // Journal “Chemistry and chemical technology” – 2013, – Vol. 7 (3), – P. 345-350.

4. Sozanskyi M.. Synthesis and properties of mercury selenide (HgSe) films, deposited by using potassium iodide as complexing agent / M. Sozanskyi, V.Stadnik, R. Chaykivska, R. Guminiovych, **P. Shapoval**, I. Yatchyshyn. // Journal “Chemistry and chemical technology” – 2017, – Vol. 11 (4), – P. 445-448.

### **Офіційні опоненти:**

**Білоус Анатолій Григорович** – академік НАН України, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 - неорганічна хімія, професор, завідувач відділу хімії твердого тіла Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України (м. Київ) дав позитивний відгук із зауваженнями:

1. У вступі на ст. 48-49 приведені задачі (іх 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 основному, використовують полікристалічний кремній (об’ємний і плівковий). 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?

**Неділько Сергій Андрійович** – доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 - неорганічна хімія, професор, професора кафедри неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка дав позитивний відгук із зауваженнями:

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 прогнозовано 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)<sub>2</sub> приблизно 640 кДж/М, CO<sub>2</sub> біля 400 кДж/М, а SiO<sub>2</sub>, - 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 сульфїду кадмію, а потім селенїду кадмію, то які гарантії, що формула кадмій селенїдо-сульфїду 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.

**Фочук Петро Михайлович** – доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.21 - хімія твердого тіла, професор, проректор з наукової роботи та міжнародних зв'язків Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича дав позитивний відгук із зауваженнями:

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 у”. На рис. 5.38 (ст. 309) одиниці вимірювання цієї величини мг/дм<sup>3</sup>, 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,  $\text{CdS}/\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ . 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  $\text{ZnS}$  та  $\text{ZnO}$ . 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 кристалїтами заповнений індієм, а сірка розподїлена по площї” треба, мабуть, вказати на якїй площї розподїлена сірка – можливо на всїй?

8. Деякі числові значення, наприклад, енергїя 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 амонїйні системи, тобто системи, які містять іон амонїю  $\text{NH}_4^+$ . В якості (дисертація ст. 208) – правильно як. Незрозумїлими є вирази: «наявність вільних дірок і пустот з кристалографїчною 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 вимїрювання електричних властивостей плівок та їх параметри (зокрема, омїчність або випрямляючі характеристики), а саме вони визначають вигляд ВАХ і дозволяють отримати багато важливої реальної інформації щодо отриманого матеріалу та його можливого застосування.

### **На дисертацію та автореферат надїшли відгуки:**

1. *Відгук за підписом завідувача відділу хїмії функціональних неорганїчних матеріалів Фїзико-хїмічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України, д.х.н, проф. Зінченка В.Ф. Відгук позитивний з такими зауваженнями:*

1. Автор не дає переконливого пояснення дуже значному (другий знак після коми!) зменшенню параметрів комірок  $\text{ZnS}$  тонкоплівкових покриттях порівняно з масивним матеріалом (до речі те, ж стосується й ширини забороненої зони!) (стор. 13). Те ж стосується зміни  $E_g$  з товщиною плівки (стор. 19).

2. Автор, очевидно, не бере до уваги при термодинамічних розрахунках процесів осадження халькогенідів металів з розчинів квантово-розмірного ефекту: адже величина ДР має суттєво залежати від розмірів зерен або навіть від товщини плівки, особливо, в області  $\sim 1-10$  нм.

3. Хоча роботу написано грамотною науковою мовою, подекуди зустрічаються невдалі вислови, як от «іон, іонний» (по усьому тексту слід «йон, йонний»); «кратний надлишок» (стор. 14, 15); слід «- разовий»; на підписі до рис. 7 зазначено «маса цинку», хоча йдеться про поверхневу густину.

*2. Відгук декана факультету природничих наук Національного університету «Києво-Могилянська академія», д.х.н., проф. Голуба О.А. Відгук позитивний з таким зауваженням:*

1. Як і чому константа стійкості відповідного комплексу впливає на кристалічну структуру відповідного сульфідну чи селеніду?

*3. Відгук завідувача кафедри загальної хімії та полімерів Одеського національного університету імені І.І. Мечникова, д.х.н, проф., заслуженого діяча науки і техніки України Сейфулліної І.Й. та професора кафедри загальної хімії та полімерів Одеського національного університету імені І.І. Мечникова, д.х.н., проф. Марцинка О.Е. Відгук позитивний з такими зауваженнями:*

1. В роботі досить вільне тлумачення терміну «ліганд». Автор називає ліганди «комплексоутворюючими реагентами», а іноді і «комплексоутворювачами», що є термінологічно невірним. Комплексоутворювач – це центральний атом металу.

2. Є помилка в рівнянні на стор. 20. Заряд йодид іону «-», а не «2-».

3. Чому в роботі використовували в якості регуляторів кислотності солі цитратної та тартратної кислот, а не традиційний гідрокарбонатний буферний розчин, рН якого 6-8.

*4. Відгук наукового керівника кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології (ТНР, В та ЗТХ) Національного технічного університету України «Київський політехнічний університет імені Ігоря Сікорського», декана хіміко-технологічного факультету, д.т.н., проф., заслуженого діяча науки і техніки України Астреліна І.М., доцента кафедри ТНР, В та ЗТХ Національного технічного університету України «Київський політехнічний університет імені Ігоря Сікорського» к.х.н, доц. Донцової Т.А. та доцента кафедри ТНР, В та ЗТХ Національного технічного університету України «Київський політехнічний університет імені Ігоря Сікорського» к.х.н., доц. Іваненко І.М. Відгук позитивний з такими зауваженнями:*

1. З автореферату не зрозуміло, як визначали кристалографічні характеристики, що представлені в табл. 4 (с.13) та табл. 7 (с. 20), і з якою метою в них наведені Символи Пірсона разом із Просторовою групою.

2. Із схеми хімічного поверхневого осадження, що дозволяє обійти такі обмеження (Рис. 14, с. 22), не зрозуміло, як реалізовувалось режими доставки тепла до поверхні розділу фаз та в об'ємі робочого розчину.

3. В авторефераті відсутнє пояснення, у який спосіб доводили утворення твердих розчинів, наприклад для  $Cd_xZn_{1-x}S$ ,  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $HgS_xSe_{1-x}$  (с. 30), оскільки, добре відомо, що дифракційні методи не можуть слугувати 100 % доказом, що тверднення були однофазними.

*5. Відгук завідувача кафедри фізичної хімії ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, д.х.н, проф. Веліченко О.Б. і професора кафедри фізичної хімії ДВНЗ УДХТУ, д.х.н, проф. Лук'яненко Т.В. Відгук позитивний з такими зауваженнями:*

1. В якості недоліка по оформленню автореферата слід вказати на відсутність номерів розділів. Також слід звернути увагу на занадто велику кількість завдань для досягнення мети – 12. Було б доцільнішим скоротити їх до меншої кількості більш ємних за змістом пунктів, відповідно до розділів дисертації, у яких обговорюються одержані результати.

*6. Відгук за підписом Вченого секретаря Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, д.х.н, проф. Томашика В.М. Відгук позитивний з такими зауваженнями:*

1. В системі Zn–S утворюється тільки одна сполука, тому не можна писати “для сполук системи Zn–S” (с. 13).

2. Хімічні системи не можуть бути об'єктом дослідження, можна було обмежитися тільки хімічними процесами, оскільки саме вони і визначають об'єкт дослідження.

*7. Відгук завідувача кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії Донецького національного університету імені Василя Стуса, д.х.н., проф. Розанцева Г.М. Відгук позитивний з такими зауваженнями:*

1. З автореферату не ясно, чому замість активностей використано концентрації в рівняннях на с. 7 і чи підтримувалася фоновим електролітом сталою іонна сила розчину.

2. Не наведено формулу для розрахунку рівноважної концентрації  $Me^{2+}$  через  $\alpha Me$ . Не вказано, які саме комплекси входять до  $\alpha$  у випадку  $NH_3$ , чи були в ній  $[Zn(OH)_n]^{(n-2)-}$  ( $n < 4$ ), що дало б змогу пояснити утворення суміші сульфідів та оксиду цинку (с.12).

3. Неясно, що утворюється в схемах квантово-хімічного моделювання - перехідні стани чи інтермедіати. У випадку останніх, що більш вірогідно, величина 197 кДж/моль, розрахована з даних табл. 6, не є енергетичним бар'єром.

8. *Відгук завідувача кафедри неорганічної та фізичної хімії Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки, д.х.н., проф. Олексеюка І.Д. Відгук позитивний з такими зауваженнями:*

1. Значні сумніви викликає коректність математичного моделювання (розділ 3). Зважаючи на результати, які позбавлені фізичного змісту - напр.  $rC(Cd) \sim 23$  означає 1 молекулу на літр розчину, і при такій концентрації вже має випадати осад - очевидно, що втрачено суть хімізму процесу. Це особливо помітно для розрахунків граничних умов для халькогенідів меркурію, де відомо, що для більшості розчинених солей меркурію переважна частина їх знаходиться у недисоційованому стані. Наприклад, розчинність  $HgS$ , розрахована з ДР, становить  $10^{-26}$  моль/л; водночас реальна розчинність  $HgS$  є на 17 порядків вищою і складає  $10^{-4}$  моль/л. Ця властивість ніяк не відображена у розрахунках; знехтовано також досить характерною можливістю утворення основних солей на додаток до  $Zn(OH)_2$ ,  $Cd(OH)_2$  та  $HgO$ . Не досліджено конкуренцію між  $S^{2-}$  та  $Se^{2-}$  при використанні тіосечовини при отриманні плівок селенідів, що може приводити до утворення твердих розчинів, які експериментально отримано у розділі 6.

Одним із індикаторів незастосовності результатів моделювання є те, що використана в експериментальній частині концентрація солей цинку та меркурію ( $\geq 0,01$  моль/л) при вибраному інтервалі рН якраз і лежить у затемненій області ймовірного утворення гідроксидів чи  $HgO$ , відповідно.

2. Незрозумілою є кореляція швидкості реакції та розчинності (с. 12). При меншій розчинності меншою є й концентрація іонів металу, а відтак та законом діючих мас зменшується й швидкість. Вища в дійсності швидкість синтезу халькогенідів меркурію може визначатися вищим передекспоненційним множником (нижчою енергією активації), але не нижчою розчинністю.

3. Метод ХПО застосовувався також для синтезу плівок халькогенідів цинку та меркурію, проте з недостатньо задовільними результатами, що пояснено в авторефераті. Водночас не надано обґрунтування того, чому метод ХО не використовувався для отримання плівок халькогенідів кадмію.

4. Залежності вмісту кадмію в осаджених плівках  $C'dS$ , представлені на рис. 21, є неперервними кривими. Тому зрозуміло, що вони будуть добре описуватися якимось поліномом, хай навіть сьомого порядку. Водночас отриманий математичний вираз розроблений лише за невеликими інтервалами обраних параметрів, що знижує його цінність при визначенні оптимальних умов шляхом екстраполяції, а дозволяє лише для інтерполяції за вже відомими даними.

Застосування цього ж виразу до CdSe є некоректне у зв'язку з використанням іншого методу (двостадійного осадження) та відмінною хімічною природою джерела халькогену.

**У дискусії взяли участь члени спеціалізованої вченої ради:**

1. Д.х.н., проф. **Завалій І. Ю.** доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

2. Д.х.н., проф. **Миськів М. Г.** доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Мене здивувало, що у випадку цинку, його солі є добре розчинні не тільки у воді, а й у інших протоногенних розчинниках, наприклад метанолі, етанолі. Мене цікавило, чи здобувач пробував у таких розчинниках проводити дослідження, оскільки це могло б привести до утворення плівки у сфалеритній чи в'юрцитній фазі. Цікавими були також дослідження відпалу у різних середовищах: агруну, повітрі та інших.

3. Д.х.н., проф. **Котур Б.Я.** доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

4. Д.х.н., проф. **Солтис М.М.** доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук; зауваження:

Адгезія і взаємодія між частинками дає можливість регулювати процеси осадження і що, на превеликий жаль, не дуже відображено у даній роботі. Є водне середовище, де між частинками утворюється подвійний електричний шар. Цей шар працює на такій товщині, що і розмір частинок і тоді починаються дефекти, але головна причина в тому, що ми маємо справу з індивідуальними частинками. Як би ми не старались, утворюються агрегати, які псують усю структуру. Тому з цим потрібно справлятися, потрібно розвиватися.

5. Д.х.н., проф. **Решетняк О.В.** доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

Те, про що сьогодні говорив здобувач Павло Йосифович був не механізм, а це був хімізм тих процесів, які відбуваються в розчині і треба було, щоб це довести, провести розрахунки зміни енергії Гіббса теоретично можливої реакції. Крім того, те, що він вважає впливом середовища є не повним і для цього потрібно було використати інші підходи. Є певні програми, які моделюють саме безпосередній вплив середовища на протікання того чи іншого процесу.

Коли ми говоримо про механізм осадження, то, очевидно, слід було почати з самого початку від утворення нанозолу і далі розглядати два процеси: які відбуваються в розчині та на поверхні підкладки, а вже тоді враховувати природу підкладки, на якій відбувається осадження.

Щодо інших частин роботи, то серйозних зауважень в мене немає. Приведено величезний масив даних, проведено величезна кількість експериментів і вони не викликають сумніву.

6. Д.х.н. **Каличак Я. М.** доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Якщо розглядати роботу Павла Йосифовича, то можна побачити дванадцять завдань, за що він і був трохи критикований, але така велика робота ставить нові завдання. Починаючи з можливих інших напрямків роботи, зокрема вже піднімалося питання щодо тонкої структури плівок ZnS, CdS чи CdSe. Справа в тому, як ви вже говорили, зміна періодів, справді, може бути викликана дефектністю структури, в залежності від ліганду, який там є. Але, окрім того, як було зауважено, частина сірки може бути заміщена на кисень: 2% кисню вже приводить до зменшення періодів. З іншого боку, за певних умов кількість сірки зростає, оскільки при певних умовах у вас вона стає більше, ніж 1:1. З точки зору тонкої структури виникає питання, де є цей надлишок сірки? Якщо вона є хімічно зв'язана, то відпал при низьких температурах нічого не дає структурі, при високотемпературному сірка може втікати з руйнуванням плівки. Це вже, як на мене, може бути завданням для гарної кандидатської роботи.

**та присутні на захисті фахівці:**

1. Д.х.н., проф. **Ятчишин Й.Й.** доктор хімічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу, завідувач кафедри аналітичної хімії Національного університету “Львівська політехніка” міністерства освіти і науки України; без зауважень.

При проведенні таємного голосування виявилось, що із 13 членів спеціалізованої вченої ради, які взяли участь у голосуванні (з них 6 докторів наук за профілем дисертації), проголосували:

«За» – 13 членів ради,

«Проти» – немає,

недійсних бюлетенів – немає.

**ВИСНОВОК**

*спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка про дисертаційну роботу **Шаповала Павла Йосифовича** “Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали та структури на основі сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку”, подану до захисту на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.*

Дисертаційна робота Шаповала П. Й. присвячена встановленню закономірностей хімічних процесів, які супроводжують гідрохімічний синтез тонких напівпровідникових плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку

(Zn, Cd, Hg), визначають взаємозв'язок між складом, структурою та властивостями плівок.

Роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету “Львівська політехніка”. Тематика досліджень пов'язана з науковим напрямом кафедри “Синтез та аналіз нових речовин і матеріалів” (номер 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” (номер державної реєстрації 0111U001221), “Сонячні елементи на основі гетеропереходів CdS/CdTe з вбудованими масивами металічних наночастинок” (номер державної реєстрації 0113U001368), “Нові оксидні системи з композитною структурою” (номер державної реєстрації 0115U003277) і “Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали для фоточутливих елементів сонячних батарей” (номер державної реєстрації 0117U004455). Робота координується Науковою радою НАН України з проблеми “Неорганічна хімія”.

### **Основні наукові результати, які здобувач одержав особисто:**

1. У роботі розвинуто науковий напрям синтезу тонких напівпровідникових плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку методами хімічного осадження з водних розчинів. Комплекс отриманих розрахункових і експериментальних даних дозволив вдосконалити методи хімічного осадження і визначити оптимальні умови одержання тонких (< 100 нм) напівпровідникових плівок сульфідів та селенідів металів підгрупи цинку, твердих розчинів і гетероструктур на їхній основі.

2. Розраховано граничні умови утворення малорозчинних форм халькогенідів металів підгрупи цинку без домішок побічних продуктів з використанням 16 комплексоутворюючих реагентів, що дозволило запропонувати обґрунтований вибір складу реакційних систем. Передбачено й експериментально підтверджено можливість використання реагентів з подвійними функціями: NaOH, як комплексоутворюючого реагента та регулятора рН для синтезу плівок халькогенідів цинку, і тіокарбаміду, як халькогенізатора і комплексоутворюючого реагента, для осадження плівок меркурій сульфідів.

3. Для плівок ZnS, синтезованих з використанням  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  як комплексоутворювача, характерною є кубічна структура типу сфалериту без домішок інших фаз: просторова група  $F-43m$ , символ Пірсона  $cF8$ , а значення параметру комірки ( $a = 0,5373$  нм) є максимально близьким до значення для сполуки ZnS ( $a = 0,5400$  нм). При співвідношенні у вихідному розчині концентрацій  $C(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) : C(\text{ZnCl}_2) = 1:1$ , отримуються плівки з атомним співвідношенням Zn:S ~ 1:1. Збільшення чи зменшення концентрації комплексоутворювача приводить до збільшення відношення Zn:S. Доведено

недоцільність використання аміачних систем для синтезу плівок цинк сульфід унаслідок утворення ZnO.

4. Запропоновано синтез плівок халькогенідів цинку з кубічною структурою без примусової орієнтації до матеріалу підкладок проводити в середовищі NaOH ( $\text{pH} > 13$ ) і для осадження плівок ZnSe використати металічний селен, як халькогенізатор. Для синтезу плівок ZnS з атомним співвідношенням Zn:S ~ 1:1 необхідно забезпечити 120...200-кратний надлишок NaOH у розчині відносно цинк-вмісної солі. Плівки ZnSe з атомним співвідношенням Zn:Se = 1,00 - 1,06 одержуються при 20...90-кратному надлишку NaOH відносно концентрації солі цинку. Експериментально визначені значення енергії активації процесу синтезу плівок ZnS і ZnSe. Найменші значення характерні синтезу з розчину NaOH:  $E_a(\text{ZnSe}) = 32,66 \pm 2,63$  кДж/моль,  $E_a(\text{ZnS}) = 65,16 \pm 4,62$  кДж/моль. Отримані дані доповнені результатами квантово-хімічного моделювання з використанням напівемпіричного методу сходження реакційної системи до мінімуму енергії. Показано перспективність використання в'язких систем для отримання частинок халькогенідів цинку заданих розмірів.

5. На основі аналізу іонних рівноваг у системі  $\text{Hg}^{2+}\text{-L}_x\text{-N}_2\text{H}_4\text{CS}$  запропоновано спосіб синтезу плівок HgS з тригональною структурою, у якому тіокарбамід одночасно буде і комплексоутворювачем, і халькогенізатором. Встановлено оптимальні початкові концентрації реагентів:  $C(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,01$  М,  $C((\text{NH}_2)_2\text{CS}) = 0,02$  М,  $C(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = 0,015$  М; температура 90 °С; час циклу 5 хв, за якого досягається товщина плівок ~46 нм. Встановлено межі значень  $\text{pH} = 6,8 - 7,2$ , які характеризуються лінійною зміною товщини плівок від 30 до 80 нм і, відповідно, оптичної ширини забороненої зони в межах 2,80 - 2,20 еВ.

6. Встановлено, що при використанні для синтезу плівок HgSe комплексоутворюючих реагентів з меншим значенням константи стійкості відповідного комплексу, за однакових значень температури і тривалості осадження отримуються плівки з кубічною структурою з незначним надлишком селену, товщина яких за один цикл осадження змінюється у вузькому інтервалі. Зміна комплексоутворюючого реагента дозволяє синтезувати плівки, оптична ширина забороненої зони яких змінюється в межах від 3,25 до 1,38 еВ.

7. Для синтезу тонких плівок халькогенідів кадмію запропоновано використати метод хімічного поверхневого осадження. Встановлено, що метод хімічного поверхневого осадження дає відтворювані результати і дозволяє за температур  $< 100$  °С на підкладках великої площі вирощувати тонкі плівки CdS та CdSe, які за своїми параметрами повністю відповідають вимогам для застосування у сонячних елементах. Створена математична модель процесу хімічного поверхневого осадження плівок CdS та CdSe, яка дозволяє визначити концентрації реагентів, тривалість та температуру, необхідні для одержання плівок заданої товщини.

## **Оцінка достовірності і новизни результатів дисертаційної роботи:**

Достовірність експериментальних досліджень базується на кваліфікованому використанні сучасного обладнання. Опрацювання даних проведено за допомогою сучасного комп'ютерного програмного забезпечення, що забезпечує їхню достовірність та надійність. Значну кількість результатів одержано чи підтверджено різними фізико-хімічними методами. У роботі використано: для дослідження структури плівок – рентгенівську дифракцію (дифрактометр ДРОН-3); для дослідження вмісту цинку та кадмію в отриманих плівках – інверсійну вольтамперометрію (вольтамперометричні аналізатори АКВ-07 МК і Та-Lab); для дослідження оптичних характеристик тонких плівок – оптичну спектроскопію (спектрофотометри UV-3600 (Shimadzu), ULS2048 (AvaSpec), та Lambda 25 (Perkin-Elmer)); для дослідження морфології поверхні плівок та їхнього елементного складу – скануючу електронну мікроскопію (СЕМ) (скануючий електронний мікроскоп EVO-40XVP із системою мікроаналізу INCA Energy 350, растровий електронний мікроскоп PEMMA-102-02) та атомно-силову мікроскопію (АСМ) (атомно-силовий скануючий зондовий мікроскоп Solver P47 PRO); для дослідження елементного складу плівок – рентгенофлуоресцентну спектроскопію (аналізатор Elvax Light SDD); для вимірювання товщини плівок – еліпсометрію (еліпсометр ЛЕФ-3М) та профілометрію (профілометр DEKТАК ІА (SLOAN)); для досліджень кінетики реакцій синтезу – метод молекулярно-абсорбційного аналізу (електрофотоколориметр КФК-2, спектрофотометр Хіон 500). Для моделювання проміжних стадій реакцій та геометричних параметрів реакційноздатних комплексів напівемпіричними методами квантової хімії використано метод PM7 в пакеті програм MORAC 2012. Для виготовлення тривимірних підкладок монокристалічного кремнію Si (100) – фотолітографію та анізотропне травлення поверхні. Дослідження електричних параметрів гетероструктур проводили вимірюванням темнових та світлових вольтамперних характеристик (ВАХ) (цифрові вольтметри В7-21, Щ300, комп'ютернокеровані комплекси UniLab та Velleman). Вольт-фарадні характеристики отримані за допомогою імпедансного спектрометра FRA-2.

Сформульовані у дисертації висновки, зроблені на основі цих результатів, є логічними та науково обґрунтованими. Достовірність отриманих результатів не викликає сумнівів. Основні положення дисертації опубліковано 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.

## **Теоретичне та практичне значення роботи та рекомендації щодо використання:**

1. Комплекс отриманих експериментальних даних з властивостей тонких плівок разом з результатами досліджень механізму і кінетики їхнього синтезу дозволили вдосконалити методи хімічного осадження і хімічного поверхневого осадження, визначити оптимальні умови одержання напівпровідникових тонких плівок сульфідів та селенідів металів підгрупи цинку, а також твердих розчинів і гетероструктур на їхній основі.

2. Встановлено оптимальні умови епітаксійного росту плівок кадмій сульфідів і кадмій селенідів зі збереженням орієнтації матеріалу підкладки, а також плівок сульфідів і селенідів цинку без примусової орієнтації.

3. Синтезовано й охарактеризовано плівкові тверді розчини  $Cd_xZn_{1-x}S$ ,  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $HgS_xSe_{1-x}$ ,  $CuInSe_{2x}S_{2(1-x)}$  та структури, які складаються з подвійних шарів плівок:  $ZnS/CdS$ ,  $ZnS/HgS$ ,  $ZnS/CuS$ ,  $ZnS/Ag_2S$ ,  $ZnS/ZnO$ ,  $ZnSe/ZnS$ ,  $ZnSe/CdS$ ,  $ZnSe/HgS$ ,  $ZnSe/Ag_2S$ ,  $CdSe/CdS$ ,  $CdS/CdSe$ . Отримано плівки халькогенідів цинку без примусової орієнтації до матеріалу підкладок, які можна відокремити від поверхні.

4. Методом хімічного осадження створено гетероструктури  $ZnS/Si$ . Методом хімічного поверхневого осадження створено: структури  $CdS/Si$  та  $CdSe/Si$  на плоских і на мікротекстурованих пластинах кремнію  $Si(100)$  з розвинутою поверхнею і заданим мікрорельєфом; гетеропереходи  $CdS/CdTe$  шляхом хімічного поверхневого осадження плівок  $CdS$  товщиною 100 нм на підкладках  $CdTe$ . Встановлено, що фоточутливі елементи з текстурованою поверхнею мають коефіцієнт корисної дії на 25 % більший, ніж плоскі, внаслідок зменшення оптичних втрат за рахунок багатократного відбивання світла від рельєфної поверхні.

5. Обґрунтовані в роботі технології хімічного осадження і хімічного поверхневого осадження дозволяють спростити і здешевити процес отримання тонкоплівкових напівпровідникових матеріалів і отримувати плівкові фоточутливі матеріали для ефективного перетворення сонячного світла в електричну енергію на підкладках з великими площами.

6. Розроблені експрес-методи визначення товщини напівпровідникових тонких плівок і вмісту у них цинку, кадмію та меркурію методами інверсійної вольтамперометрії та рентгенофлуоресцентного аналізу були використані для аналітичної частини досліджень в межах гранту НАТО G4687 “Фітотехнології для очищення земель, забруднених в результаті військової діяльності” за програмою “Наука заради миру та безпеки”.

Дисертаційна робота Шаповала П. Й. на тему “Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали та структури на основі сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку” є завершеною науковою працею, в якій отримано нові науково-обґрунтовані результати, які розв’язують важливу науково-прикладну проблему

синтезу з водних розчинів тонких напівпровідникових плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку.

Робота відповідає паспорту 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, 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.

Головуючий на засіданні  
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10,  
професор, д.х.н.

Каличак Я. М.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10  
професор, д.х.н.

Яремко З. М.

М.П.                      « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 р.

Підписи проф. Каличака Я. М. та Яремка З. М. підтверджую

Вчений секретар ЛНУ ім. Івана Франка, доц.

Грабовецька О. С.

Атестаційна справа зареєстрована у МОН України під № \_\_\_\_\_

Затверджено рішення спеціалізованої вченої ради про присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук рішенням атестаційної колегії МОН України від « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 року.

Видано диплом \_\_\_\_\_  
(серія, номер)

Начальник відділу \_\_\_\_\_  
(прізвище, ініціали)