

ВІДГУК
офіційного опонента
на дисертаційну роботу Яворського Ростислава Святославовича на тему
“Структурні, морфологічні та оптичні властивості тонкоплівкових
гетероструктур на основі сполук II-VI”,
поданої до захисту на здобуття ступеня доктора філософії
за спеціальністю “104 Фізика та астрономія”
(галузь знань 10 Природничі науки)

Відгук приготовлено на основі вивчення рукопису дисертаційного дослідження та наукових праць здобувача.

I. Актуальність теми дослідження

Тонкі плівки мають широке застосування у різних сферах завдяки можливості створення різноманітних мініатюрних пристроїв. Крім того, останнім часом вони почали конкурувати із традиційними об’ємними моно- чи полікристалічними матеріалами. Це стало можливим завдяки низці досліджень ефектів, які реалізуються саме у тонких плівках та пов’язані із такими специфічними особливостями, як структура і морфологія поверхні, механічні напруги на межі «плівка-підкладка», властивості, пов’язані із товщиною плівки, коли реалізуються квантові ефекти, тощо. Ці характеристики визначаються, насамперед, технологічними факторами. Саме тому встановлення закономірностей, як саме зміни технологічних параметрів впливають на характеристики функціональних матеріалів, на фізичні процеси, які відбуваються у матеріалі, є актуальною задачею сучасної фізики.

У дисертаційній роботі досліджуються тонкі плівки бінарних напівпровідникових матеріалів типу II-VI (CdTe, CdS, ZnO) та гетероструктури на їх основі. Такі сполуки вивчаються досить давно і вже знайшли застосування в оптоелектроніці, термоелектриці, сенсориці, різного роду перетворювачах X- і γ-випромінювання та фотоелектриці. Саме для фотоелектричного перетворення енергії ці матеріали демонструють високі значення ефективності, які стають порівняними із ефективністю фотоелектричних комірок на основі кристалічного кремнію. А дешевші технології вакуумного напылення прогнозують їх економічну привабливість. Відповідно, розробка технологічних процесів отримання тонкопівкового матеріалу із наперед заданими структурними, енергетичними та електрофізичними параметрами є важливою задачею не тільки з точки зору прикладних аспектів, але і для фізики поверхні в цілому.

Все це, у комплексі, визначає **актуальність** дисертації Яворського Р.С. для розвитку напівпровідникового матеріалознавства зокрема, та фізики і хімії поверхні, взагалі. Останнє підтверджується і тим, що робота виконувалась у рамках наукових проектів МОН України, НАТО.

II. Загальна характеристика дисертаційної роботи

Об'єктом дослідження є механізми формування та оптичні властивості напівпровідникових тонких плівок і гетероструктур на основі сполук II-VI.

Предметом дослідження є взаємозв'язок між умовами отримання тонких плівок й гетероструктур та їх структурою, топологією поверхні й комплексом оптичних характеристик.

Мета дослідження – встановлення закономірностей зміни комплексу фізичних властивостей тонких плівок (оптичні, структурні) тонких плівок та гетероструктур від технологічних умов вирощування вакуумними методами осадження з парової фази.

Для вирішення поставленої мети у роботі використані сучасні експериментальні методи: ACM (CSM Instrument technique) та CEM (Tescan Vega3) дослідження структури, енергодисперсійний EDS (Quantax, Bruker Nano GmbH, Germany) та X-променевий дифракційний XRD (AXS D8 Advance, Bruker) аналізи складу, спектральні дослідження із використанням спектрофотометра Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR у діапазоні довжин хвиль (190 – 3300) нм, вимірювання товщини здійснено профілометром Bruker Dektak XT. Теоретичні дослідження стосуються використання методів обчислення оптичних характеристик (показник заломлення, коефіцієнт поглинання, коефіцієнт екстинції та оптична провідність) на основі аналізу інтерференційних картин, визначення товщини тонких плівок, експериментальної ширини забороненої зони та порівняння із експериментальними даними. Пропоновані теоретичні методики використовують дослідники для вивчення властивостей напівпровідникових матеріалів. Автор дисертаційного дослідження показав узгодження із відомими результатами та здійснив доповнення наведенням пояснень їх динаміки із зміною технологічних режимів осадження (температури нагрівника та підкладки, вибір матеріалу підкладки, зміна часу напилення) вакуумних методів.

Для обробки експериментальних даних використано надійне програмне забезпечення Gwyddion, WSxM 5.0, Develop 8.5, Gatan та HyperSpy Bundle.

Фотоелектричні характеристики як окремих досліджуваних плівок, так і гетероструктур виконано у системі моделювання SCAPS.

Вказані експериментальні методи, наведене обладнання та програмне забезпечення для моделювання і обробки даних використовується сьогодні різними науковими групами, що займаються фізико-хімічними проблемами напівпровідникового матеріалознавства, що свідчить про відтворення і надійність отриманих результатів.

III. Зв'язок дисертації з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота Яворського Ростислава Святославовича виконувалася у розрізі досліджень, які проводилися на базі наукових лабораторій кафедри фізики і хімії твердого тіла фізико-технічного факультету ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» та була складовою частиною міжнародного проєкту «Термоелектричні матеріали та пристрої для енергозаощадження та підвищення безпеки», проєкт наукової програми НАТО «Наука заради миру та безпеки», NATO SPS G4536, 2014-2016; а також бюджетних грантів «Теплова та електронна динаміка у низько вимірних системах на основі сполук Pb(Sn)-Ag-Sb-Te для термоелектричних мікрогенераторів енергії» (номер проєкту Ф73/104, ДФФД МОН України); «Технологія тонкоплівкових термоелектричних мікромодулів на базі багатокомпонентних сполук з квантово-розмірними ефектами» (номер держреєстрації 0119U100062); «Синтез, контроль та лазерна діагностика теплофізичних властивостей тонкоплівкових термоелектричних матеріалів на основі багатокомпонентних сполук PbSnSeTe» (номер держреєстрації 0119U103330), а також індивідуального гранту Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej (NAWA) «Міжнародна стипендія для обміну аспірантів і викладачів» м. Жешув, Республіка Польща 2020р.

IV. Основні наукові результати та їх новизна

Ознайомлення з науковими положеннями та основними результатами дисертаційної роботи Яворського Р.С. дає змогу зауважити ґрунтовність проведеного аналізу та практичну спрямованість його результатів. Він чітко обґрунтував актуальність теми дисертації, визначив мету та завдання роботи, навів методологію досліджень. Дисертант навів дані про існуючий стан досліджень оптичних, структурних та енергетичних характеристик тонких плівок на основі бінарних матеріалів CdTe, CdS, ZnO, що дозволило окреслити нерозв'язані задачі, які стосуються тонкоплівкових сонячних елементів.

Для аналізу впливу технологічних факторів на процеси росту тонких плівок і формування поверхневих нанооб'єктів запропоновано підхід аналізу АСМ-зображень використовуючи 2D авто-кореляційні функції та Фур'є перетворення. Зокрема, встановлено, що на поверхні плівок CdTe осаджених на склі формуються паралельні ряди наноутворень, розміри яких зі збільшенням температури випарника, зменшуються. А аналіз зображення максимумів Фур'є образів і відповідних комірок для тонких і товстих плівок плівок CdTe, осаджених на підкладках кремнію дозволив зробити висновок про симетрію таких поверхневих нанооб'єктів та визначати технологічні умови зміни їх симетрії – перебудови структури.

Показано, що незалежно від матеріалу підкладки (кристалічна чи аморфна), за досліджуваних значень технологічних факторів реалізується пошаровий ріст плівок CdTe із подальшим утворенням на конденсованій плівці окремих рівномірно розподілених наноб'єктів, що відповідає механізму Странські-Крастанова.

Привертають увагу дослідження процесів дефектоутворення у процесі відпалу та вплив таких дефектів на оптичні характеристики як плівок напівпровідників сполук II-VI. Застосування апробованих теоретичних методик дозволило отримати достовірні дані про товщинні залежності оптичних параметрів. Використовуючи метод Сванеполя на основі інтерференційної картини обчислено коефіцієнт поглинання, показник заломлення, теоретично розрахована товщина плівки, коефіцієнт екстинції, оптична провідність.

Автор виконав теоретичне моделювання фотоелектричної сонячної комірки, користуючись комп'ютерним середовищем SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator). Беручи за основу власні технологічні режими осадження кожного із шарів, значення оптичних характеристик, у роботі наведено моделювання гетероструктур CdS/CdTe, ZnO/CdS/CdTe. Виходячи із аналізу вольт-амперних характеристик визначено ККД, фактор заповнення та квантову ефективність кінцевої комірки. Для покращення ефективності введено «нижній контактний шар» CuO. Встановлено кореляцію між товщинами абсорбційного шару CdS (10 – 100 нм), поглинального шару CdTe (3 – 5 мкм), «віконного шару» CdS, верхнього шару ZnO (10 – 300 нм) і шару нижнього контакту CuO (1 – 10 мкм) та кінцевою ефективністю фотоелектричної комірки.

Робота завершується висновками, в яких у стислій формі подані основні наукові та практичні результати, отримані в процесі дослідження, що дозволяє вважати роботу Яворського Р.С., самостійною і завершеною в рамках поставлених завдань. Дисертація написана грамотно, стиль викладу забезпечує легкість і доступність сприйняття.

IV. Практична цінність

Результати експериментальних досліджень і теоретичних розрахунків комплексу фізико-хімічних властивостей напівпровідникових тонких плівок на основі сполук II-VI дали можливість запропонувати варіанти практичного використання. Зокрема, базуючись на експериментальних даних, показано, що можна отримати відтворювані значення фотоелектричної ефективності у межах 19,22 % та фактору заповнення 65,17 % для гетероструктури ZnO/CdS/CdTe. Такі значення відповідають сучасним промисловим тонкоплівковим фотоелементам, але базуються на більш дешевій технологічній базі.

Ростислав Святославович приділив необхідну увагу надійності проведених експериментальних досліджень. Заслуговує уваги удосконалена ним випарна

комірка, яка дозволяє отримувати серію зразків в єдиному технологічному циклі за різних умов осадження.

IV. Достовірність результатів та обґрунтованість висновків

Достовірність результатів дисертації Яворського Р.С., у першу чергу, зумовлена вибором сучасних теоретичних підходів розрахунків оптичних параметрів, системи комп'ютерної симуляції фотоелектричної комірки, вихідними даними для якої виступили власні експериментальні значення. Експериментальні дослідження структурних характеристик та значень оптичних параметрів виконано на сучасному обладнанні, яке характеризується надійністю та достатньою точністю для наведених у роботі висновків.

Все це у поєднанні із фізико-хімічним моделюванням багатьох вивчених процесів і закономірностей забезпечило роботі достатню достовірність результатів та обґрунтованість висновків.

Матеріали дисертації викладені у 45 наукових публікаціях, у тому числі 1 розділі монографії (видавництво Intechopen), 16 статтях, опублікованих у фахових наукових журналах, серед яких 15 статей у виданнях включених до міжнародних наукометричних баз (Scopus, WoS), 1 патенті та матеріалах 27 міжнародних та всеукраїнських конференцій. Слід зазначити, що наукові результати опубліковані у вітчизняних міжнародних журналах, які на високому рівні здійснюють незалежне наукове рецензування, що також визначає високий рівень роботи загалом. Робота не містить ознак академічного плагіату і відповідає вимогам академічної доброчесності.

V. Зауваження до дисертації

1. Отримано низку експериментальних результатів, що демонструють структуру і морфологію тонких плівок, вирощених при різних технологічних умовах. Проте, в роботі відсутній аналіз, як саме той чи інший технологічний процес і його параметри впливають на характер формування структури плівки та її морфологію.
2. Х-променеві дифрактограми (рис.3.5-3.6) представлені некоректно. Зазвичай, для дифрактограм 2θ сканування, шкала інтенсивності подається в логарифмічному масштабі. Це дало б змогу виявити і проаналізувати слабкі відбивання, а також отримати параметри максимумів (напр. напівширину FWHM, коефіцієнт асиметрії) з більшою точністю. Водночас, форма і структура максимумів дає додаткову інформацію щодо особливостей кристалічної структури плівки. Крім того, для забезпечення однозначності і коректності отриманих значень деформацій, розмірів кристалітів, густини дислокацій і т.д., необхідно аналізувати кілька відбивань. Додаткову достовірність забезпечить використання інших довжин хвиль Х-випромінювання.

3. В тексті відсутній аналіз даних з табл. 3.7 щодо фазового складу плівок. Чи корелюють ці дані з даними EDS спектрів? Крім того, в цій таблиці не вказано, що означають позначення в титулах стовпців.. Як зрозуміти значення wt цинку у зразку PLD 400 , яке дорівнює 100,5%?
4. За яким критерієм групувались оптичні спектри пропускання для різних зразків плівок CdTe? Чи були спроби систематизувати ці результати, тобто пов'язати характер спектра з умовами формування плівок? Наприклад, показати, як змінюється цей спектр в залежності від товщини плівки або від температури підкладки, і т.п. Чи прослідковуються якісь закономірності?
5. У спектрах пропускання плівок, як демонструє автор, чітко прослідковується інтерференційна картина. Проте, для різних плівок періоди цих картин суттєво відрізняються. З чим це пов'язано? Як значення цього періоду впливає на параметри плівки та фотоелектричну ефективність?
6. Рис. 5.5. і 5.6 демонструють залежність коефіцієнта заповнення FF та ефективність перетворення фотоенергії η від товщини поглинаючого шару CdTe і «віконного шару» CdS. Ці залежності мають протилежний характер: FF спадає для CdTe і зростає для CdS, а η для CdTe зростає до максимуму, а потім повільно зменшується, водночас для CdS спадає. У роботі відсутнє пояснення такої поведінки цих параметрів.
7. Деякі зауваження щодо оформлення роботи, які утруднюють її читання:
 - нераціонально представлені деякі таблиці. Наприклад, у табл.3.1 температура підкладки однакова для всіх зразків, тому цей стовпчик можна прибрати, а значення температури вказати в заголовку таблиці. Те саме стосується табл.3.3 і стовпців «підкладка», «температура підкладки», «температура випарника».
 - зображення поверхневих нановключень з візками, що характеризують кількісні параметри нановключень, - нечіткі з дрібними розмитими підписами.

VII. Загальна оцінка роботи

Проте, зроблені зауваження і побажання не впливають на загальний високий науковий рівень дисертації, не піддають сумніву основні наукові результати, отримані автором, їх новизну та практичне значення.

Дисертація Яворського Р.С. є ґрунтовним науковим дослідженням, присвяченим проблемам фізичного матеріалознавства напівпровідників, фізики і технології тонких плівок, сучасних методів дослідження поверхні, яке включає комплексне теоретичне і експериментальне вивчення процесів структуроутворення у парофазних конденсатах на основі цинку оксиду та кадмій халькогенідів, комплексу їх термодинамічних характеристик, які відкривають

нові шляхи оптимізації їх параметрів, необхідних для створення елементної бази мікро- і наноелектроніки, зокрема, фотоелектрики.¶

VIII. Висновок¶

Дисертація Яворського Ростислава Святославовича «Структурні, морфологічні та оптичні властивості тонкошівкових гетероструктур на основі сполук II-VI» є завершеним науковим дослідженням, в якому отримані нові науково обґрунтовані результати.¶

Зміст дисертаційної роботи і висвітлені в ній результати дослідження відповідають спеціальності 104 «Фізика та астрономія» та вимогам «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України №167 від 6 березня 2019 р., а її автор — Яворський Ростислав Святославович — заслуговує присудження ступеня доктора філософії у галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».¶

Офіційний опонент,¶

доктор фізико-математичних наук,¶

старший науковий співробітник,¶

завідувач кафедри інформаційних технологій¶

та комп'ютерної фізики¶

Чернівецького національного університету¶

імені Юрія Федьковича МОН України → →

М.Д. Борча¶

Підпис М.Д. Борчі¶

«Засвідчую»

Вчений секретар Чернівецького
національного університету
імені Юрія Федьковича

Якубовська Н.О.

