

ВІДГУК
офіційного опонента кандидата фізико-математичних наук, старшого
наукового співробітника Курбатова Дениса Ігоровича
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 підготовлено на основі вивчення рукопису дисертаційного дослідження та наукових праць здобувана.

1. Актуальність теми дослідження

На даний час, коли обмеженість енергетичних ресурсів у світі стає все більшим викликом, дослідження у галузі «зеленої» енергетики, зокрема сонячної, набувають особливої актуальності. Базовим напрямом, від розвитку якого залежать властивості і ефективність приладів для перетворення енергії сонця у електричну, - є матеріалознавство, а саме: створення, вивчення та оптимізація властивостей нових матеріалів і конструкцій сонячних елементів. Одним з важливих питань є здешевлення технології виробництва та доступність матеріалів, які використовуються. На сьогодні, кремнієві фотоелектричні системи, які є найбільш промислово поширеними, практично досягли піку своєї ефективності, більш того, враховуючи поширення саме цього напівпровідника, як базового для виробництва великої кількості електронних компонентів, все більш відчувається певний його дефіцит у світі. Тому вчені, у значній мірі, зосередили свої зусилля на пошуку альтернативних матеріалів, зокрема плівкових систем, у тому числі на базі халькогенідів цинку та кадмію. Незважаючи на певні проблемні моменти, які зокрема пов'язані із екологічністю даних матеріалів, плівкові сонячні елементи на базі CdTe є найбільш вивченими для такого застосування, та вже зараз демонструють ККД перетворення у майже рекордні для плівкових систем $\sim 22,1\%$. У той же час, склад і властивості таких гетеросистем, оптичні, структурні, морфологічні та фотоелектричні властивості їх складових шарів та системи в цілому, на думку багатьох вчених, мають суттєві резерви для оптимізації і є важливим практичним об'єктом для дослідження.

У своєму дисертаційному дослідженні Яворський Ростислав Святославович, на основі експериментальних досліджень та апробованих теоретичних методик, пропонує ряд комплексних рішень, які включають як розвиток відомих технологічних підходів, що базуються на застосуванні фізичного осадження плівок вакуумними методами, так і серії експериментальних досліджень їх оптичних та структурних параметрів. Крім цього, у роботі було широко застосовано теоретичні підходи для розрахунку енергетичних та оптичних характеристик матеріалів, здійснено моделювання фотоелектричних властивостей, як готової гетероструктури, так і окремих шарів, застосовані

механізми комп'ютерної симуляції і моделювання. Порівняння із сучасними дослідженнями, які виконуються на базі провідних університетів світу, свідчить про достовірність отриманих результатів, вказує на їх надійність, що підтверджує актуальність як обраної тематики, так і отриманих у роботі результатів.

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

Дисертація виконувалась на базі наукових лабораторій кафедри фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника». Тематика роботи узгоджується із тематикою наукових досліджень кафедри, яка спрямована на вивчення фізичних процесів і технологій отримання напівпровідникових тонких плівок. Як відзначено у тексті дисертації, технологічні методи, досліджені у роботі, а також методи аналізу морфології поверхневих наноструктур здійснено за підтримки серії національних наукових робіт (номер держреєстрації 0119U100062) та грантових проєктів двостороннього наукового співробітництва (українсько-білоруський проєкт № Ф73/104, номер держреєстрації 0119U103330). Частина роботи виконувалась у рамках багаторічного проєкту наукової програми НАТО «Наука заради миру та безпеки» (NATO SPS G4536), а також індивідуального гранту Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej (NAWA) «Міжнародна стипендія для обміну аспірантів і викладачів» (м. Жешув, Республіка Польща 2020 р.).

3. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і пропозицій здобувача

Дисертант достатньо чітко сформулював мету, завдання дослідження, виділив особистий внесок у розробку обраної проблематики, виважено підійшов до обґрунтування основних напрямів дослідження.

Отримані Яворським Р.С. наукові результати та висновки характеризуються достатнім рівнем обґрунтованості і достовірності, що забезпечено у тому числі і використанням сучасних методів наукових досліджень. Для досягнення мети та вирішення поставлених завдань, у роботі було використано сучасне обладнання і методи досліджень. Певна їх частина виконувалась із використанням матеріально-технічної бази Жешувського університету у рамках індивідуального гранту. Зокрема, осадження тонких плівок здійснено методами лазерного і магнетронного розпилення. Товщину плівок вимірювали профілометром Bruker Dektak XT. Склад осаджуваних плівок визначався енергодисперсійним методом EDS (Quantax, Bruker Nano GmbH, Germany) та XRD (AXS D8 Advance, Bruker). Аналіз морфології поверхні проводився за допомогою АСМ-досліджень (CSM Instrument technique). Обробку даних АСМ здійснено у середовищах Gwyddion, WSxM 5.0, Develop 8.5, обробка СЕМ знімків виконувалася у програмах Gatan та HyperSpy Bundle. Товщину контролювали часом осадження та вимірювали профілометром Bruker Dektak XT. Моделювання

характеристик фотоелектричної комірки здійснювалося у програмному середовищі SCAPS.

Структура і кількість опрацьованих наукових джерел свідчать про глибину проведеного дослідження. Отримані наукові результати порівнюються із результатами провідних світових наукових лабораторій та для модельних базових матеріалів добре узгоджуються з ними.

Результати дисертаційного дослідження опубліковані у 15 наукових статтях наукових журналів, що включені до наукометричних баз Scopus та WoS, причому 5 із яких входять до категорії другого квартилю.

У вступі автором наведено актуальність дослідження, сформульовано мету та завдання, визначено новизну отриманих результатів та їх практичне значення.

У першому розділі - «Фізико-хімічні властивості тонких плівок II-VI» обґрунтовано вибір матеріалів для дисертаційного дослідження, визначено їх основні кристалічні, енергетичні, термодинамічні, оптичні та фотоелектричні властивості. Позитивне враження викликає аналіз як наукових досліджень, так і сучасних промислових зразків, що використовуються компаніями-виробниками у якості тонкоплівкових сонячних елементів, виконаний із використанням аналітичних можливостей наукометричної бази Scopus.

У другому розділі «Методика отримання і дослідження тонких плівок і наноструктур» визначено основні технологічні підходи, які використовуються у дисертаційному дослідженні, запропоновано удосконалення установки для вирощування тонких плівок з метою отримання відтворюваних результатів. Здійснено оцінку функціональних особливостей діагностичного обладнання для визначення досліджуваних характеристик тонких плівок та поверхневих нанооб'єктів. Проаналізовано особливості застосування теоретичних методик та симуляційних пакетів.

У третьому розділі «Механізми росту, структура і морфологія поверхні тонких плівок II-VI», на основі комплексу структурних досліджень, визначено особливості росту тонких плівок, морфології поверхневих наноутворень. Зокрема, для бінарних сполук ZnO, CdS, CdTe було встановлено механізми зародження і росту плівок залежно від матеріалу підкладки, від температур випарника та підкладки, від часу напилення. Визначено фазовий склад досліджуваних матеріалів, проаналізовано природу напруг, що виникають у тонкій плівках. Запропоновано пояснення структурних змін у тонких плівках з товщиною.

Четвертий розділ «Оптичні властивості тонких плівок II-VI та гетероструктур на їх основі» присвячений аналізу спектральних характеристик тонких плівок бінарних напівпровідників типу II-VI. Зокрема, виконано уточнення оптичної ширини забороненої зони, методом Сванеполья визначено значення оптичних констант (коефіцієнт поглинання, показник заломлення, теоретично розрахована товщина плівки, коефіцієнт екстинції, оптична

провідність). Виконано аналіз утворення власних атомних дефектів залежно від технологічних факторів експерименту.

У п'ятому розділі «Оптимізація параметрів тонкоплівкових наноструктур», використовуючи програму моделювання тонкоплівкових сонячних елементів SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator), та базуючись на експериментально отриманих у дисертації значеннях оптичних та технологічних параметрів, виконано аналіз ефективності та фактору заповнення як для окремих шарів, так і для різних варіантів кінцевої гетероструктури (CdTe/CdS, CdTe/CdS/ZnO, а також врахування наявності контактного шару CuO). Встановлено кореляцію між товщинами абсорбційного шару CdS, поглинального шару CdTe, «віконного шару» CdS, верхнього шару ZnO і шару нижнього контакту CuO 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. Текст дисертації в основному забезпечує легкість і доступність сприйняття інформації.

4. Найвагоміші результати дослідження, їх наукова новизна та практичне значення

У дисертаційній роботі отримано результати, які дозволили доповнити існуючі дані про структурні та морфологічні та оптичні властивості тонких плівок напівпровідників на основі сполук II-VI, а також встановити фізико-хімічні і технологічні фактори, що забезпечують оптимальні значення фотоелектричних параметрів. Зокрема:

1. Встановлено технологічні умови отримання плівок ZnO, за яких формуються колоноподібні стовпчасті (у вигляді сильно видовжених пірамід) шари, наявність яких сприяє розсіюванню фотоелектронів: при температурах підкладки до 500 K, формуються планарні шари ZnO, а із збільшенням температури до 600 K їх форма стає стовпчастою. А додатковий відпал плівок ZnO в атмосфері кисню сприяє зменшенню числа точкових дефектів (вакансії кисню V_O та міжвузлові атоми кисню O_i).

2. Уточнено вплив технологічних факторів наплення плівок на механізми росту. Показано, що ріст тонких плівок CdTe реалізується за механізмом Странскі-Крастанова, – пошаровий ріст із подальшим утворенням окремих рівномірно розподілених нанооб'єктів, і він характерний для плівок як на монокристалічній кремнієвій, так і на аморфній скляній підкладках.

3. Для отриманих плівок на основі аналізу АСМ зображень виконано аналіз періодичності розташування поверхневих наноутворень за допомогою перетворень Фур'є в оберненому просторі, який дозволив зробити ряд важливих висновків про симетрію поверхневих нанооб'єктів. Зокрема, вперше виявлено реконструкцію ґратки із збільшенням товщини плівки від початкової кубічної через моноклінну у гексагональну. Зокрема, встановлено, що поверхневі наноутворення на тонких плівках CdTe/скло (кремній) характеризуються

нормальними розмірами у межах (25 - 28) нм, а рівномірність їх поверхневого розподілу підтверджується із аналізу 2D автокореляційної функції та 3D Фур'є перетворень. Наявність такої гладкої поверхні підтверджується і спектрами пропускання через чітку інтерференційну картину.

4. Показано, що ріст плівок CdS проявляється у вигляді пластинчастої форми – «луски», розміри яких визначаються часом осадження. Більш гладку поверхню при цьому можна отримати, провівши відпал плівок, який сприяє зменшенню нормальних розмірів поверхневих наноутворень та спричинює режим коалесценції. Зокрема, середні значення висот зменшуються втричі, від ~ 33 нм до ~ 9 нм.

5. На основі методу Сванеполья розраховано оптичні константи (показник заломлення n , товщина плівки d та коефіцієнт поглинання α) для бінарних матеріалів (CdTe, CdS) та гетероструктур CdS/CdTe. Показано, що фотони, які поглинаються у «віконному шарі» CdS не сприяють фотоструму через процеси рекомбінації, що призводить до розсіювання світла. А ефект розширення смуги поглинання через велику ширину забороненої зони (2,42 еВ) спричинює значне збільшення поглинання світла для випадку CdS/CdTe, насамперед у короткохвильовій області.

Практичне значення основних положень дисертації Яворського Р.С. полягає у можливості застосування розроблених технологічних умов осадження окремих шарів тонких плівок для формування кінцевої гетероструктури із оптимальними фотоелектричними параметрами. Зокрема, показано, що методом осадження із парової фази у відкритому вакуумі можна отримувати практично досконалі тонкі плівки CdTe та CdS із рівномірно розподіленими поверхневими нанооб'єктами, що позитивно впливає на якість таких матеріалів для фотоелектричного застосування. Визначено оптимальні співвідношення товщин окремих шарів для фотоелектричної системи на основі гетероструктури типу ZnO/CdS/CdTe (CdS 100 нм, CdTe 4 мкм та ZnO 10 нм). При цьому теоретичне значення ефективності такої фотоелектричної комірки склали 19,22 %, а фактору заповнення – 65,17 %.

5. Значимість результатів дослідження для науки та практики та повнота їх висвітлення в опублікованих працях

Результати дослідження опубліковані автором у 45 наукових публікаціях, серед яких 1 розділ іноземної монографії (видавництво Intech), 1 патент України, 16 статей у наукових фахових виданнях, 15 із яких у журналах, що індексуються базами Scopus та Web of Science, а також у матеріалах 27 міжнародних та всеукраїнських конференцій, на більшості із яких дисертант доповідав особисто.

Обсяг друкованих праць і їх кількість відповідають вимогам МОН України щодо публікацій основного змісту дисертації на здобуття ступеня доктора філософії зі спеціальності 104 «Фізика та астрономія». Наведені публікації відображають основний зміст дисертації і отримані автором наукові результати.

6. Відповідність дисертації встановленим вимогам

За структурою, обсягом та оформленням дисертація відповідає вимогам, встановленим МОН України. Повний обсяг дисертації складає 203 сторінки, список використаних джерел налічує 227 найменувань. Робота містить 21 таблицю і 100 рисунків та 1 додаток.

Результати, які наведені у дисертаційній роботі, є новими і оригінальними та не містять запозичень з наукових робіт інших авторів. Дисертаційне дослідження повною мірою відповідає вимогам академічної доброчесності.

7. Дискусійні положення щодо змісту дисертації

Поряд з позитивною оцінкою дисертації, у ній, у той же час, містяться окремі дискусійні положення. Серед них:

- серед змінних технологічних параметрів осадження плівок, які досліджуються в роботі, чомусь відсутня температура підкладки T_p , адже, добре відомо, що саме цей параметр дуже часто має суттєвий вплив на властивості отриманих шарів. У дисертації, майже для всіх зразків вона є сталою, і становить лише 200 °C, що за низкою досліджень для з'єднань II-VI не є оптимальною величиною;
- недостатньо розкрито питання вибору типу підкладок для осадження плівок, а саме, скляних і кремнієвих, адже очевидно, що останні без додаткового очищування (наприклад іонного травлення) перед термічним нанесенням шарів халькогенідів, очевидно, мали на поверхні окисну фазу типу SiO_2 тощо. Ще одним питанням щодо врахування окисних процесів, є проведення відпалу зразків у муфельній печі на повітрі, що також могло призвести до утворення додаткових оксидних фаз і зміни властивостей;
- на рис. 3.2. рис. 3.3. і рис. 3.4 наведено результати SEM-досліджень, карти розподілу матеріалів по поверхні тощо. На рис. 3.2 (масштаб 1 мкм) аналізується область певного включення, яке названо у підписі, як «нановключення», хоча його розмір складає більше 500 нм. На рис. 3.3. і 3.4 теж аналізується певна область, розмірами майже вдвічі більшими, але називається вона вже «дефект». Чи коректно на рис. 3.2 вказувати, що аналізується саме нановключення? Адже для СЕМ досліджень реально вивчати значно менші об'єкти. Далі у роботі аналізуються точкові дефекти, наприклад, дефекти кисню. Тому, можливо, варто і термін «дефекти» уточнити. А саме, вказати, що у певному дослідженні вивчаються структурні дефекти (тріщини, дислокації, тощо), а у іншому вживати термін «точкові дефекти»;
- проаналізовано серію комп'ютерних програм, які використовуються для моделювання процесів та прогнозування характеристик фотоелектричних систем. Немає чіткого пояснення у наданні переваги саме середовища SCAPS;

- як певний недолік роботи, можна зазначити відсутність реальних вимірювань електричних властивостей створених гетероструктур, зокрема їх вольт-амперних характеристик та коефіцієнтів перетворення енергії. З використанням отриманих експериментальних параметрів, можна було б уточнити та вдосконалити і теоретичну модель сонячного перетворювача у тому ж програмному середовищі SCAPS;
- у роботі зустрічаються певні граматичні і стилістичні помилки.

Водночас необхідно зазначити, що вказані дискусійні положення і недоліки не є вирішальними та не зменшують загальної позитивної оцінки виконаного дослідження, його теоретичного та практичного значення.

8. Загальний висновок

Дисертація Яворського Ростислава Святославовича «Структурні, морфологічні та оптичні властивості тонкоплівкових гетероструктур на основі сполук II-VI» є самостійним і завершеним науковим дослідженням. Дисертантом отримані нові науково-обґрунтовані теоретичні і практичні результати та викладені відповідні висновки, які дозволяють стверджувати про вирішення автором поставлених у роботі наукових завдань.

Обсяг і зміст дисертаційної роботи та висвітлені у 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 06 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:

кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
начальник Науково-дослідної частини,
провідний науковий співробітник кафедри ЕКТ
Сумського державного університету

Д.І. Курбатов

