

Відгук офіційного опонента

на дисертацію Кашуби Андрія Івановича

“ ТРАНСФОРМАЦІЯ ЕЛЕКТРОННОГО ТА ФОНОННОГО ЕНЕРГЕТИЧНОГО СПЕКТРУ В ТОНКОПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛАХ ГРУПИ $A^{II}B^{VI}$ ”,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Актуальність теми

Сполуки групи $A^{II}B^{VI}$, серед яких халькогеніди кадмію CdSe, CdS, CdTe знаходять сьогодні практичне використання в якості функціонального матеріалу в широкому спектрі прикладних пристроїв, серед яких антивідбивні, поглинальні та віконні шари фотоелектричних одноперехідних і тандемних сонячних елементів, чутливі елементи фотодетекторів та детекторів іонізуючого випромінювання, світлодіодів, газових сенсорів, тощо. У більшості випадків в прикладних застосуваннях використовуються саме полікристалічні плівки халькогенідів кадмію, що дозволяє спростити та здешевити технологічний процес отримання функціональних матеріалів при збереженні їх функціональних характеристик. Зокрема, полікристалічні плівки CdTe, прямозонного напівпровідника з шириною забороненої зони 1.45-1.50 eV та високим ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$) коефіцієнтом поглинання є одним з найперспективніших компонентів для комерційно-доцільних фотовольтаїчних перетворювачів другого покоління. Перевагами тонкоплівкових сонячних елементів на основі халькогенідів кадмію можна вважати порівняно низьку собівартість, стійкість характеристик до впливу сонячного випромінювання та високу питому потужність. Введення домішок заміщення та формування сполук типу $CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ розширює функціональні можливості матеріалу, причому в цьому випадку критично важливими стають взаємозв'язки структурних, оптичних та електрофізичних властивостей плівок, які залежать в першу чергу від методу формування плівки та вмісту легуючої компоненти. Підвищення ефективності тонкоплівкових сонячних елементів потребує використання нових і вдосконалення існуючих методів проектування та отримання активного матеріалу. Обов'язковою умовою стає використання взаємодоповнюючих експериментально-прикладної та теоретико-розрахункової компонент. Незважаючи на значний об'єм накопиченої інформації про вплив умов отримання на властивості тонких плівок бінарних сполук групи $A^{II}B^{VI}$, цілий ряд питань, що стосуються контролю властивостей таких матеріалів та виявлення загальних закономірностей впливу методів отримання на їх структурні, морфологічні, оптичні та електрофізичні властивості залишається відкритими. Очевидно, що формування цілісного розв'язку цих проблемних завдань передбачає застосування системного підходу в першу чергу до розробки науково-обґрунтованих методів отримання плівок халькогенідів кадмію за умови контролю їх оптичних та морфологічних характеристик і встановлення загальних закономірностей взаємозв'язків між умовами синтезу та властивостями функціональних матеріалів. У цьому розрізі критично важливим є етап аргументованого вибору протоколів осадження тонких плівок твердих розчинів заміщення сполук групи $A^{II}B^{VI}$ з можливістю передбачення їх оптичних, електронних, фононних та сенсорних властивостей. Саме це і стало метою дисертаційної роботи Кашуби Андрія Івановича, предметом дослідження якої є взаємозв'язки між фізико-

хімічними умовами осадження і елементним складом тонких плівок твердих розчинів заміщення сполук групи $A^{IV}B^{VI}$ ($CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ і легованих плівок оксиду цинку) та їх структурними, морфологічними, оптичними та електронними властивостями. Головна увага роботи сконцентрована на удосконаленні та оптимізації методів синтезу тонких плівок сполук групи $A^{IV}B^{VI}$ з використанням методів конденсації у квазізамкнутому об'ємі, високочастотного магнетронного розпилення та хімічного осадження за умови комплексного дослідження їх структурних властивостей, морфології поверхні, елементного складу та компонентного розподілу по поверхні з встановленням впливу технологічних умов осадження на ці параметри. Водночас, ідейний вектор роботи був спрямований на розрахунки фононних енергетичних спектрів та основних термодинамічних властивостей сполук групи $A^{IV}B^{VI}$, що дозволило описати трансформацію електронної структури та оптичних властивостей плівок $CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ та дослідити вплив на електронні та оптичні властивості присутності на поверхні плівок адсорбованих молекул газів (CO , NO_2 та H_2). Застосування такого підходу дозволило отримати цілісний комплекс взаємодоповнюючих системних даних, зміст яких формує актуальність дисертаційної роботи. Про актуальність тематики дисертаційного дослідження красномовно свідчить її зв'язок з державними науковими програмами та проектами, зокрема «Сонячні елементи на основі варізонних структур A^2B^6 та A^3B^5 з впровадженими нанорозмірними об'єктами» (2017–2018 р.); «Багатоколірні люмінесцентні наномаркери для біомедичних досліджень» (2016–2018 р.); «Формування варізонних плівкових структур на основі $CdSe_{1-x}Te_x$ для сонячних елементів та оптимізація їх властивостей» (2019–2021 р.); «Електронні та екситонні стани в новітніх іонних напівпровідниках типу органічно-неорганічних перовськітів» (2019–2021 р.); «Ефективні тонкоплівкові газові сенсори на основі сполук групи $A^{IV}B^{VI}$ » (2021–2023 р.); «Хаотичні стани в модульованих системах» (2022–2024 р.); «Нові моно-, полі-, нанокристалічні матеріали подвійного призначення для акумуляторів, накопичувачів водню, сенсорної техніки та електроніки» (2023–2025 р.); «Формування та оптимізація властивостей плівкових структур на основі твердих розчинів $CdSe_{1-x}S_x$ і $CdTe_{1-x}Se_x$ для оптоелектронних систем» (2023–2024 р.). Підтвердженням актуальності тематики роботи є виконання її завдань в рамках проектів Європейської комісії Horizon2020, зокрема «Визначення параметрів електрохімічних комірок та батареї суперконденсаторів на їх основі» (2018–2019 р.) та «Дослідження характеристик батареї суперконденсаторів за різних умов експлуатації» (2019 р.).

Аналізуючи структуру та об'єм дисертаційної роботи можна констатувати, що вона складається з вступу, шести оригінальних розділів, загальних висновків та списку літературних джерел (216 найменувань), її обсяг з додатками становить 351 сторінок тексту, який включає 163 рисунків та 63 таблиці. Таким чином, всі вимоги щодо структурування роботи та її обсягу були дотримані.

Наукова новизна

Оригінальна частина роботи, включаючи висвітлення особливостей використаних експериментальних методик синтезу та дослідження, присвячена результатам вивчення структурних, електронних, оптичних та електричних особливостей, плівок халькогенідів кадмію, та створених на їх основі гетероструктур. Можна виділи цілий ряд результатів, що мають всі ознаки наукової новизни, зокрема,

1. Для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, осаджених методом магнетронного розпилення визначено енергію одиночного осцилятора, енергію дисперсії, показник заломлення, моменти оптичних спектрів, силу осцилятора та відношення густини енергетичних станів носіїв заряду до ефективної маси.
2. Проведено аналіз спектральної поведінки оптичних функцій та встановлено відношення густини енергетичних станів носіїв заряду до ефективної маси носія для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$. На прикладі тонких плівок CdSe виявлено, що збільшення їх товщини приводить до зменшення відношення щільності енергетичних станів носіїв заряду до їх ефективної маси. Для плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, зі структурою вюртциту виявлено на порядок менше значення N_c/m^* порівняно з CdTe . Показано, що в тонкій плівці $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ при $x=0.25$ з кубічною структурою відношення (N_c/m^*) зростає порівняно з CdTe .
3. Визначено компоненти стріли прогину для твердих розчинів заміщення $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Виявлено, що найменший вклад у стрілу прогину вносить компонента, яка пов'язана з прогином внаслідок ефекту об'ємної деформації (δ_{VD}). Для плівок з вмістом сірки $x < 0.5$ визначальний вклад у стрілу прогину вносить коефіцієнт прогину, який описує зміну ширини забороненої зони внаслідок релаксації позицій іонів в ґратці твердого розчину (δ_{SR}). Водночас в плівках з вмістом сірки $x > 0.5$ визначальним є прогин викликаний перерозподілом заряду між різними зв'язками в нерегулярному твердому розчині.
4. Проведено аналіз оптичних діелектричних функцій тонкої плівки ZnO:Al з використанням моделі вільних електронів Друде та визначено кінетичні параметри (час релаксації, оптична рухливість та оптичний опір). Виявлено, що легування тонких плівок оксиду цинку алюмінієм приводить до збільшення оптичної рухливості та часу релаксації.
5. Визначено енергію Урбаха для плівок ZnO:Al . Виявлено зростання енергії Урбаха порівняно з нелегованими плівками ZnO , що може бути спричинено збільшенням енергетичної ширини локалізованих електронних енергетичних станів тонких плівок внаслідок збільшення атомного розупорядкування.
6. Проведено комплексні теоретичні розрахунки електронного та фононного енергетичного спектра матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$ за нормальних умов та дії гідростатичного тиску. Розраховано потенціал об'ємної деформації, похідні тиску першого та другого порядку для прямозонних і непрямозонних переходів та динаміку їх зміни в матеріалах.
7. Виявлено лінійне зменшення забороненої зони зі збільшенням гідростатичного тиску вище 30 ГПа для CdTe , що може бути викликане "металізацією" зразка за надвисоких тисків.
8. Проведено комплексні дослідження трансформації електронних, оптичних, механічних параметрів твердих розчинів заміщення $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ та $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Встановлено їх концентраційні властивості та зміну основних параметрів внаслідок переходу від монокристалічного зразка до тонкої плівки.

9. Проведено моделювання взаємодії поверхні тонкої плівки твердих розчинів заміщення $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з молекулами CO , H_2 та NO_2 . Встановлено основні енергетичні параметри і трансформацію оптичних властивостей внаслідок взаємодії тонкої плівки з вказаними молекулами.

Практична цінність роботи

Дисертація має фундаментальне та практичне значення для фізики та технології напівпровідникових матеріалів. Експериментальні дані щодо закономірностей синтезу, структури, результати про зонну структуру зразків халькогенідів кадмію можна розглядати як цікаві та важливі для подальшого розвитку модельних уявлень про структуру та вдосконалення напівпровідникових сполук. Одержані результати можуть бути використані при розробці нових матеріалів для електроніки та оптоелектроніки, фотовольтаїки, фотодіодів, сенсорів, різного роду датчиків.

Важливе практичне значення мають, зокрема, результати, що стосуються нових способів модифікації тонких плівок матеріалів групи $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ та твердих розчинів заміщення на їх основі, які можна реалізувати в технологічних процесах виробництва сонячних елементів. Автором встановлено оптимальні компонентні співвідношення твердих розчинів заміщення халькогенідів кадмію, які можуть бути використані як оптичне "вікно" та поглинальний шар сонячного елемента.

Автором здійснено систематичний аналіз усіх компонент, що входять до конструкції фотовольтаїчного перетворювача (матеріалів, які можна використовувати як прозорий провідний шар, емітер, поглинальний шар і тильний контакт), що дозволило з врахуванням балансу економічної та технологічної складових виявити оптимальні характеристики компонентів фотовольтаїчного перетворювача, як взаємопов'язаної системи. При цьому обґрунтовано використання ZnO:Al як прозорого провідного шару, $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з $x > 0.6$ як емітера, $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ $x = 0.1$ як поглинального шару та CuO як матеріалу для тильного контакту.

Результати дисертаційної роботи можуть бути використані при наукових дослідженнях в галузі фізики напівпровідників в Інституті фізики НАН України, Львівському національному університеті імені Івана Франка, Харківському національному університеті ім. Каразіна, Одеському національному університеті імені І.І. Мечникова, НТУ "Харківський політехнічний інститут", Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника, Сумському державному університеті та інших закладах вищої освіти, що проводять наукові дослідження в галузі напівпровідникових сполук групи $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$.

Достовірність і обґрунтованість наукових результатів

Одержані у дисертаційній роботі наукові результати базуються на використанні в процесі досліджень комплексу взаємно доповнюючих фізичних і технологічних експериментальних методів, а також на залученні до інтерпретації одержаних результатів теоретичних підходів та положень, як нових, так і загальноприйнятих у фізиці. Обґрунтованість наукових положень та висновків

дисертації зумовлена коректністю поставлених задач, правильною інтерпретацією отриманих результатів, їх узгодженістю із сучасними науковими поглядами та відомими з літератури даними інших авторів. Достовірність та надійність результатів досліджень забезпечено застосуванням сучасних вимірювальних методик, включно з комп'ютерними, отриманням відтворюваних та систематизованих експериментальних даних, узгодженістю з результатами подібних досліджень інших авторів.

Поряд із цим, дисертаційна робота не позбавлена деяких недоліків:

1. В розділі 1, пункті 1.1, автор дисертації вказує про синтез тонких плівок методом квазізамкненого об'єму. Зокрема, зазначається про осадження CdTe, CdSe, CdTe_{1-x}Se_x та Cd_{1-x}Mn_xTe (див. таблицю 1.1), однак не вказано чи було синтезовано даним методом тонкі плівки твердого розчину CdSe_{1-x}S_x.
2. В розділі 1, пункті 1.3, вказується про синтез тонких плівок CdSe_{1-x}S_x методом хімічного поверхневого осадження. Проте, в тексті рукопису не зазначається чистота використаних хімічних реагентів.
3. На рис. 2.2 (параграф 2.1) наведено дифрактограму плівки CdSe_{1-x}S_x отриманої методом хімічного осадження на кварцевій підкладці. Візуальний аналіз дифрактограми дозволяє стверджувати, що вона отримана для матеріалу у якому присутні дві компоненти з різко відмінними структурними характеристиками – одна з них формується нанорозмірними кристалітами, інша ж характеризується значно вищим ступенем структурного впорядкування. Бажано було б проіндексувати рефлекси на цій та інших дифрактограмах та здійснити їх додатковий опис. Окрім того, хотілося б отримати інформацію про методику розрахунку розмірів кристалів, зокрема використане значення інструментальної ширини дифракційної лінії.
4. Аналіз структури твердих розчинів заміщення Cd_{1-x}Mn_xTe був здійснений автором на основі емпіричного правила Вегарда з використанням експериментальних значень сталих ґраток MnTe та CdTe, тобто розрахунок кутового коефіцієнта нахилу лінійної залежності сталої ґратки сполук ряду Cd_{1-x}Mn_xTe як функції x здійснено використовуючи тільки дві пари значень стала ґратки –вміст мангану. Водночас, наведені в роботі дані EDX аналізу достатньо добре корелюють з очікуваними при розрахунку умов експерименту значеннями і дозволяють здійснити чисельну оцінку вмісту Mn в твердих розчинах заміщення використовуючи для апроксимації значень стала ґратки–вміст мангану для твердих розчинів заміщення. Такий підхід дозволив би підвищити точність розрахунку вмісту Mn за рентгенодифрактометричними даними.
5. В розділі 3, пункті 3.1 здійснено опис властивостей тонких плівок CdSe, товщина яких контролюється часом осадження. Автор наводить експериментальні результати спектрів оптичного пропускання і відбиття для п'яти плівок CdSe різної товщини, але аналіз спектральної поведінки показника заломлення представлено на для трьох плівок (товщиною 0,73, 0,4 та 0,242 мкм). Чому аналогічний аналіз не проведено для плівок товщиною 0,133 та 0,016 мкм?
6. В розділі 3, пункті 3.4, приведено низькочастотні (20–600 см⁻¹) спектри оптичного відбиття проте не зазначено методики вимірювання таких спектрів.
7. Автору варто було б звернути більше уваги на опис методики розрахунків електронного та фононного спектрів, а також термодинамічних параметрів сполук

групи A^{IVVI} , описаних в розділі 4 дисертаційної роботи, зокрема, навівши основні положення використаного для цього математичного апарату.

8. Усі розділи роботи формуються поєднанням власних експериментальних і теоретичних результатів. Доцільно було б доповнити основний текст розділом, де відображалось б узагальнення сучасного стану проблематики роботи.
9. Хотілося б отримати додаткову інформацію про особливості застосування побудов Тауца при аналізі оптичних властивостей плівок CdSe різної товщини, напилених методом магнетронного осадження (зокрема варто проаналізувати відмінності між залежностями $(\alpha \cdot hv)^2$ від hv для плівок отриманих при різних значеннях часу напилення, рисунок 3.3)
10. У роботі зустрічаються стилістичні та граматичні помилки. На рисунках використано підписи осей англійською мовою (наприклад, рис. 1.1, 2.5, 2.10 та інші).

Вказані недоліки не знижують наукової та практичної цінності роботи та не стосуються основних висновків і результатів, що виносяться на захист.

Основні результати дисертації опубліковано в 64 наукових працях, серед яких 24 статті у виданнях, які індексуються міжнародними наукометричними базами даних Web of Science та/або Scopus, 5 статей у реферованих фахових наукових виданнях України, одному розділі монографії у закордонному виданні індексованому наукометричною базою даних Scopus, 3 монографіях, 2 патентах України та 29 публікацій у матеріалах і тезах доповідей міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій, з яких одна індексується наукометричною базою даних Scopus. Матеріали дисертації доповідалися і апробовані на ряді міжнародних конференцій.

Реферат дисертації ідентичний за змістом з головними положеннями дисертації, достатньо повно відображає її основні наукові результати.

Вважаю, що дисертація Кашуби Андрія Івановича «Трансформація електронного та фононного енергетичного спектру в тонкоплівкових матеріалах групи A^{IVVI} » є завершеною науковою працею, що за своїм науковим рівнем актуальністю виконаних досліджень, практичним значенням, об'ємом і оформленню відповідає вимогам «Порядку присудження (позбавлення) наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17.11.2021 р. № 1197 (зі змінами)», а сам Андрій Іванович Кашуба заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 - фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент:

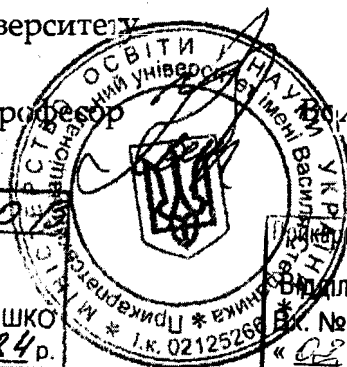
завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій

Прикарпатського національного університету

імені Василя Стефаника,

доктор фізико-математичних наук, професор Володимир Коцюбинський

ПІДПИС *Коцюбинського*
ЗАСВІДЧУЮ
Начальник відділу кадрів
СМІШКО
Орест СМІШКО
«02» 05 2024 р.



Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника
Відділ аспірантури і докторантури
Ф.к. № 03.04-30/05
«02» 05 2024 р.