

Відгук

офіційного опонента **Малинича Сергія Захаровича**
на дисертаційну роботу **Кашуби Андрія Івановича**

**“Трансформація електронного та фононного енергетичного спектру в
тонкоплівкових матеріалах групи $A^{II}B^{VI}$ ”,**

подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.18 — фізика і хімія поверхні.

Напівпровідникові матеріали безсумнівно були і залишаються основою практично всіх сучасних технологій та пристроїв – від повсякденних побутових до високотехнологічних включно з такими сферами як комп’ютерна техніка, медицина, державна безпека та оборона. Свідченням виняткової важливості напівпровідників є виділення урядом США у 2023 році понад \$30 млрд. на розвиток власних напівпровідникових технологій, а також безпрецедентна підтримка Сполученими Штатами Тайваню – основного світового виробника напівпровідникових мікросхем. Тож можна сміливо стверджувати, що розвиток напівпровідникових технологій та матеріалознавства є необхідною умовою успішності держави у сучасному світі.

Особливі надії та перспективи у галузі напівпровідникового матеріалознавства пов’язані з тонкими плівками напівпровідників, особливо зі сполуками групи $A^{II}B^{VI}$. Важлива роль цих сполук зумовлена, перш за все, їх активним використанням у різних робочих елементах сонячних комірок. Зокрема, як прозорий провідний шар часто використовують оксид цинку, для поглинання електромагнітного випромінювання – шар телурид кадмію, а як емітер – сульфід кадмію. Хоча ефективність перетворення світлової енергії в електричну для згаданих матеріалів перевищує 20%, їх використання у фотовольтаїці не є оптимальним. Зокрема, ефективність сонячних елементів на основі телуриду кадмію можна підвищити за рахунок розширення спектральної області поглинання та зменшення неузгодженості кристалічних комірок між поглинаючим шаром та емітером. Цього можна досягти у процесі виготовлення тонких плівок напівпровідників, тому одним з основних завдань сучасної фізики

і технології є розроблення фізичних основ осадження тонких плівок, що мають оптимальне співвідношення фізичних властивостей для потреб сонячної енергетики. Водночас, не можна забувати про такі важливі області застосування напівпровідникових плівок як хімічні сенсори та детектори випромінювання.

Неабиякий науковий інтерес становить фундаментальний аспект досліджень, який, проте, має безпосереднє практичне значення. Мова йде про структурні та оптичні особливості сполук групи $A^{II}B^{VI}$, зокрема, про електронний і фононний енергетичні спектри тонких плівок твердих розчинів заміщення сполук цієї групи, які на даний час вивчені недостатньо. Аналіз впливу заміщення металу або халькогена на властивості тонких плівок сполук групи $A^{II}B^{VI}$ є ефективним інструментом для побудови моделей прогнозування матеріалів із наперед заданими параметрами, а також для розгляду основних співвідношень між структурою і оптичними властивостями тонких плівок.

Дисертаційна робота Кашуби Анрія Івановича якраз присвячена вирішенню широкого кола питань розвитку напівпровідникового матеріалознавства, фізики і технології поверхні, які стосуються синтезу, модифікації та оптико-електронних досліджень тонкоплівкових матеріалів з метою їх використання у сонячних елементах та сенсорах. На основі викладених міркувань можна стверджувати, що наукові результати, здобуті під час досліджень та висвітлені у дисертації, мають як фундаментальне, так і прикладне значення, цілковито відповідають запитам сучасного матеріалознавства, що безперечно підтверджує **актуальність дисертаційної роботи**.

Варто відзначити, що дисертаційне дослідження виконане на кафедрі загальної фізики Національного університету «Львівська політехніка» відповідно до завдань низки державних наукових програм, що є додатковим свідченням *актуальності* її тематики (наприклад, «Сонячні елементи на основі варізонних структур A^2B^6 та A^3B^5 з впровадженими нанорозмірними об'єктами» (0117U004448, 2017–2018 рр.); «Формування варізонних плівкових структур на основі $CdSe_xTe_{1-x}$ для сонячних елементів та оптимізація їх властивостей» (0119U002247, 2019–2021 рр.); «Ефективні тонкоплівкові газові сенсори на

основі сполук групи $A^{II}B^{VI}$ » (0121U108649, 2021–2023 рр.); «Нові моно-, полі-, нанокристалічні матеріали подвійного призначення для акумуляторів, накопичувачів водню, сенсорної техніки та електроніки» (0123U100599, 2023–2025 рр.), «Формування та оптимізація властивостей плівкових структур на основі твердих розчинів $CdSe_{1-x}S_x$ і $CdTe_{1-x}Se_x$ для оптоелектронних систем» (2022.01/0163, 2023–2024 рр.) та ін.).

Представлені автором результати досліджень є важливими та роблять вагомий внесок у розуміння фізичних процесів, що відбуваються у тонких плівках твердих розчинів заміщення сполук групи $A^{II}B^{VI}$. Основні систематичні та різнопланові дослідження є важливими з наукового погляду для розуміння процесів трансформації електронного та фононного енергетичного спектру досліджуваних сполук при переході від монокристалічних зразків до полікристалічних плівок.

З аналізу дисертаційної роботи та відповідних публікацій дисертанта випливає, що до дисертації увійшли дослідження, проведені автором протягом 2017–2023 рр. Це свідчить про надзвичайно високу інтенсивність дослідницької роботи, здійсненої дисертантом, яка втім не означає зниження її якості.

Наукова новизна отриманих результатів. Незважаючи на глибину й досконалість вивчення такої галузі як фізика напівпровідників, дисертантові вдалося знайти ще мало досліджені області та отримати низку нових вагомих результатів. Наукова новизна отриманих в ході виконання дисертаційного дослідження результатів пов'язана з встановленням трансформації електронного та фононного енергетичного спектру тонких плівок твердих розчинів заміщення сполук групи $A^{II}B^{VI}$ ($CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ і легованих плівок оксиду цинку). Зокрема, **вперше**:

– проведено спектральний аналіз оптичних властивостей тонких плівок $CdTe_{1-x}Se_x$ та визначено основні енергетичні параметри (енергія одиночного осцилятора, енергія дисперсії, показник заломлення n_0 , моменти M_{-1} та M_{-3} оптичних спектрів, сила осцилятора та відношення щільності енергетичних станів носіїв заряду до ефективної маси (N_c/m^*)). Встановлено їхні

концентраційні залежності та виявлено недоцільність використання плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, кристалізованих в структурі вюртцит, як поглинаючого шару сонячного елемента. Показано, що в тонких плівках $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, синтезованих у кубічній структурі, спостерігається розширення спектральної області поглинання, що вказує на перспективність їх використання як поглинаючого шару сонячного елемента.

– проведено спектральний аналіз оптичних властивостей тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, осаджених методом ВЧ-магнетронного напилення, та визначено основні процеси, які відбуваються у даному твердому розчині залежно від компонентного складу.

– показано трансформацію основних енергетичних параметрів при переході від монокристалічного зразка до тонкої плівки на прикладі твердого розчину заміщення $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

– досліджено трансформацію електронного енергетичного спектру та оптичних параметрів тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ у випадку взаємодії їхньої поверхні з різними молекулами (H_2 , NO_2 та CO).

Обґрунтованість та достовірність результатів роботи забезпечена тим, що дисертантом використано сучасні та надійні теоретичні і експериментальні методи дослідження. Усі експериментальні та теоретичні методи дослідження є взаємодоповнювальними, відтворюваними та узгодженими між собою. Достовірність отриманих результатів дослідження підтверджується кореляцією з результатами інших авторів, ґрунтовним аналізом, опублікуванням результатів дослідження у рейтингових журналах, а також апробацією на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях.

Практичне значення отриманих результатів роботи полягає у тому, що наведені у дисертації Кашуби А.І. результати можуть бути використані з точки зору прикладної фізики, матеріалознавства та приладобудування. Проведені комплексні експериментальні та теоретичні дослідження вказують на перспективність використання тонких плівок твердих розчинів заміщення сполук групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ як активних елементів сонячних комірок (поглинаючий шар

– $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, емітер – $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ та прозорий провідний шар – оксид цинку, легований алюмінієм). На основі результатів дослідження взаємодії поверхні тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з різними молекулами запропонована можливість використання їх як активних елементів газових сенсорів.

Дисертантом вдало продемонстровано, що такий проблемний з точки зору практичного застосування аспект тонких плівок напівпровідників як полікристалічність, навпаки, можна обернути на перевагу, коли межі зерен виявляють специфічні електричні та рекомбінаційні характеристики, які можна використовувати у ряді пристроїв.

Загальна характеристика роботи, її структура та зміст, оцінка стилю та мови дисертації. Дисертація складається із вступу, шістьох розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 216 бібліографічних посилань та двох додатків, які містять перелік публікацій і апробацію результатів роботи, а також проміжні результати досліджень сполук групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Загальний обсяг дисертації становить 351 сторінку. Дисертація проілюстрована 163 рисунками та містить 63 таблиці. Значна кількість рисунків, які ілюструють власні результати досліджень А.І. Кашуби, зайвий раз свідчить про величезний обсяг дослідницької роботи, здійсненої дисертантом.

Робота висвітлює результати синтезу тонких плівок твердих розчинів заміщення групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, експериментальні дослідження їхньої структури, морфології поверхні, елементного складу та оптичних властивостей, а також комплекс теоретичних розрахунків електронних, фононних, механічних, оптичних і термодинамічних властивостей.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, мету роботи, визначено завдання, вказано наукову новизну і практичне значення результатів.

Перший розділ висвітлює використані фізико-технічні умови синтезу тонких плівок матеріалів групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ методами високочастотного магнетронного осадження, хімічного поверхневого осадження та методом квазізамкненого об'єму. Запропоновано нові способи осадження та легування тонких плівок твердих розчинів заміщення матеріалів групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$.

У **другому розділі** представлено результати дослідження структурних властивостей осаджених тонких плівок. Формування полікристалічних зразків підтверджено методами структурного аналізу. Елементний склад осаджених плівок визначено методами XRF та EDX. Використані методи є достатніми для підтвердження формування якісних полікристалічних плівок твердих розчинів заміщення матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$.

Третій розділ розкриває результати вимірювань оптичних спектрів у видимій та ближній інфрачервоній області. Приведено результати вимірювання низькочастотних спектрів оптичних спектрів відбивання, які відповідають фононним коливанням. Проведено аналіз вимірювань спектрів у межах загальновідомих та науково апробованих методів.

У **четвертому розділі** представлені результати розрахунків електронного енергетичного спектру матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$, здійснених на основі перших принципів, під дією гідростатичного тиску та їх фононного енергетичного спектру. Наведено аналіз температурної залежності коливних спектрів і термодинамічних параметрів.

П'ятий розділ показує зміну електронного енергетичного спектру твердих розчинів заміщення сполук групи $A^{II}B^{VI}$ при переході від монокристалічного зразка до тонкої плівки, а також концентраційні залежності їхніх оптико-енергетичних параметрів. Проведено порівняння експериментально отриманих результатів з теоретичними розрахунками.

Шостий розділ висвітлює результати теоретичних досліджень взаємодії поверхні тонких плівок з різними молекулами. Визначено основні електронні процеси, що можуть відбуватися за такої взаємодії.

У **висновках** наведено підсумки результатів проведених експериментальних і теоретичних досліджень. Додатки надають інформацію про висвітлення результатів дослідження у наукових виданнях, їх апробацію на міжнародних і всеукраїнських профільних наукових конференціях та семінарах, а також подають інформацію проміжних результатів досліджень, які доповнюють основний текст роботи.

За стилем подання матеріалу дисертація Кашуби А.І. більше нагадує наукову монографію, що можна сприйняти як побажання дисертантові на найближче майбутнє. Більше того, викладені у дисертації результати наукових досліджень, а також положення, висновки та рекомендації можуть бути використані як своєрідний довідник для тих, хто працює у даній галузі.

Апробація дисертаційної роботи. Отримані автором результати опубліковано в 64 наукових працях (24 статті у виданнях, які індексуються міжнародними наукометричними базами даних Web of Science та/або Scopus, 5 статей у фахових наукових виданнях України), 1 розділ монографії у закордонному виданні, індексованому наукометричною базою даних Scopus, 3 монографіях, 2 патентах України та 29 публікаціях у матеріалах і тезах доповідей міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій (1 індексується наукометричною базою даних Scopus). Дисертаційна робота повністю викладена у наукових публікаціях дисертанта, які відповідають встановленим вимогам.

Зауваження до дисертаційної роботи. Як і будь-яка велика за обсягом робота, дисертація А.І. Кашуби не позбавлена деяких недоліків. Тому, на мою думку, варто зробити кілька зауважень та рекомендацій щодо викладення тексту дисертації.

1. У розділі 2 згадано про використання підкладок різного типу (скло, кварц, кремній) для осадження тонких плівок сполук групи $A^{IV}B^{VI}$. Тим часом, в пункті 2.2 вказано, що для синтезу тонких плівок твердих розчинів заміщення $Cd_{1-x}Mn_xTe$ було використано слюду. Чим обумовлений вибір саме такої підкладки, тим більше, що у дисертації стверджується про осциляції, які слюда вносить в оптичні спектри? Для якого типу вимірювань було використано кремнієву підкладку?

2. У розділі 3 для визначення значення ширини забороненої зони тонких плівок $CdSe$ та $CdSe_{1-x}S_x$ використано метод першої похідної та метод координат Тауца. Зокрема зазначено, що «...для ультратонких ($d < 150$ нм) плівок $CdSe$ використання методу першої похідної є недоцільним, оскільки встановити основний максимум із загального фону є малоймовірним» (с. 107). У той же час,

згідно з табл. 3.1, лише одна плівка має товщину більше 150 нм ($d=242$ нм, що відповідає часу осадження 540 с). Чому все ж таки використано метод першої похідної? Які переваги при визначенні значення ширини забороненої зони тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ має метод координат Тауца? Варто чіткіше сформулювати придатність одного та іншого методів для відповідних розрахунків.

3. У роботі приведено порівняння результатів теоретичних розрахунків енергетичних та оптичних параметрів з відповідними експериментально визначеними параметрами. Особливо помітне відхилення спостерігається для величини ширини забороненої зони та показника заломлення. Чим можна пояснити спостережуване заниження теоретичних результатів порівняно з експериментальними?

4. У розділах 4 та 5 приведено порівняння результатів теоретичних розрахунків з експериментальними даними та даними з літературних джерел. Проте у розділі 6 таке порівняння відсутнє (за винятком показника заломлення).

5. Звичайно, вибір стилю та методів подання інформації є прерогативою дисертанта, проте матеріал додатку Б доцільно було б включити в основний текст рукопису.

6. Варто чіткіше обґрунтувати необхідність вивчення параметрів досліджуваних матеріалів при високих тисках, адже основною сферою їх використання розглядається фотовольтаїка, де пристрої функціонують за нормальних умов.

7. Це ж саме стосується вивчення взаємодії напівпровідників типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ з різними газами (CO , H_2 , NO_2). Варто хоча би окреслити можливі причини, чому у дисертації не розглядається вплив CO_2 на властивості напівпровідників, адже вміст CO_2 в атмосфері є помітним.

8. Дисертант наводить висновки наприкінці кожного підрозділу, але вони не відокремлені від основного тексту. Можливо сприйняття дисертації покращиться, якщо висновки виділити окремо у кінці кожного розділу?

9. Вираз для визначення коефіцієнта текстурності (2.4) подано у вигляді багатоповерхового дробу. Можливо краще подати його у простішій формі?

10. Окремо слід звернути увагу на вживання термінів та правопис. Наприклад, у тексті дисертації поряд використовуються терміни «решітка» та «гратка», «відбивання» – «відбиття», «гілки» – «вітки», «Зельмеєра» – «Сельмеєра», «щільність станів» – «густина станів». Хоча подібні терміни можна вважати рівноправними, варто притримуватися одного варіанту. На рис. 3.4 використано позначення «Таус» (як і повинно бути в англomовному написанні), тоді як у тексті та на інших рисунках підписано «Taus». Використовуються англomовні підписи до осей деяких рисунків та позначень на них. Слова «замкнутий», «в незалежності», «в залежності» є перекрученням з російської мови, натомість краще вживати відповідники «замкнений», «незалежно», «залежно»; «зворотньому просторі» – «оберненому просторі» (с. 246).

11. Трапляються друкарські помилки, до прикладу, 7 разів вжито термін «манетронного».

Однак, наведені недоліки не призводять до хибного сприйняття змісту дисертації; вони у жодному разі не зменшують наукову та практичну цінність дисертаційної роботи, не впливають на її високий науковий рівень. Дисертація Кашуби А.І. являє собою закінчене наукове дослідження, у якому отримано нові, науково обґрунтовані результати в галузі фізики і хімії поверхні. Дисертація виконана на достатньо високому науковому рівні, стиль та представлення результатів є логічним та обґрунтованим.

Загальні висновки. Дисертаційна робота Кашуби Андрія Івановича «Трансформація електронного та фононного енергетичного спектру в тонкоплівкових матеріалах групи $A^{II}B^{VI}$ » є завершеною науковою роботою, яка розв'язує актуальну науково-прикладну проблему встановлення природи і закономірностей трансформації електронного та фононного енергетичного спектру, що визначають основні оптичні, механічні та термодинамічні властивості тонких плівок твердих розчинів заміщення матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$. Результати, представлені у дисертації, мають фундаментальне значення – для

глибокого розуміння електронних і оптичних процесів у напівпровідниках, та, водночас, розширюють можливості їх практичного застосування.

Загальна структура, стиль та оформлення дисертаційної роботи відповідають вимогам «Порядку присудження (позбавлення) наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17.11.2021 р. № 1197. Реферат дисертації повністю відображає її зміст та основні наукові положення.

На підставі наведених вище міркувань та зауважень щодо якості і актуальності дисертаційної роботи, наукової новизни та відповідності чинним нормативним документам вважаю, що її автор, Кашуба Андрій Іванович, безперечно заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.


Офіційний опонент

професор кафедри електромеханіки та електроніки

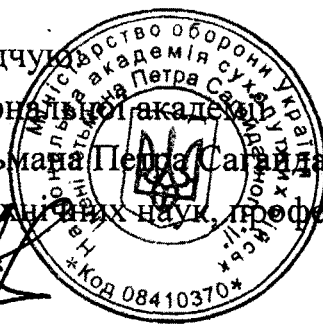
факультету ракетних військ і артилерії

Національної академії сухопутних військ

імені гетьмана Петра Сагайдачного

доктор фізико-математичних наук, професор  Сергій МАЛИНИЧ

Підпис С.З. Малинича засвідчує
Заступник начальника Національної академії
сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного
з наукової роботи, доктор технічних наук, професор
полковник



Володимир ГРАБЧАК

