

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію

Кашуби Андрія Івановича

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

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

Актуальність теми.

Дисертаційна робота Кашуби А.І. присвячена розробці фізичних основ осадження тонких плівок твердих розчинів заміщення сполук групи $A^{II}B^{VI}$ і з'ясуванню закономірностей трансформації їх оптичних, електронних, фононних та сенсорних властивостей. Напівпровідникові сполуки групи $A^{II}B^{VI}$ відомі своїми винятковими оптико-електронними властивостями, які дозволяють широко використовувати їх у створенні сонячних елементів, газових сенсорів, фотокаталізаторів та інших приладних структур.

Практичне використання напівпровідникових сполук групи $A^{II}B^{VI}$ в різних областях науки і техніки стимулює вивчення впливу умов синтезу, концентрації заміщеної компоненти та сторонніх домішок, на особливості трансформації електронного і фононного енергетичного спектру, оптичних, механічних і термодинамічних параметрів, які суттєво впливають на властивості приладів виготовлених на їхній основі. Саме ці аспекти вивчаються та розкрито в дисертаційній роботі.

Актуальність теми також підтверджується значною кількістю наукових публікацій, пов'язаних з тематикою дисертаційної роботи, у міжнародних журналах з високим рейтингом. Зокрема, останніми роками стрімко зростає кількість наукових публікацій, щодо потенційного

застосування тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ в якості поглинаючого шару сонячного елемента.

Дисертаційна робота виконана у відповідності до тематичних планів Національного університету «Львівська політехніка» у рамках наукових програм Міністерства освіти і науки України, Національного фонду фундаментальних досліджень, а також господарчо-договірних науково-дослідних робіт.

Структура роботи.

Слід зазначити, що дисертаційну роботу написано згідно вимог до оформлення кваліфікаційних робіт на здобуття наукового ступеня доктора наук. Зокрема, вона складається з анотації, вступу, шести розділів, загальних висновків, переліку цитованої літератури та двох додатків.

Перший розділ дисертаційної роботи представляє результати оптимальних фізико-технологічних умов осадження тонких плівок твердих розчинів заміщення групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ методами височастотного магнетронного напилення, сублімації в квазізамкненому просторі та хімічного поверхневого осадження. Слід зазначити, що в даному розділі запропоновано шляхи оптимізації та покращення методів осадження та легування полікристалічних тонких плівок сполук групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$.

У другому розділі подано результати структурних властивостей та морфологія поверхні синтезованих тонких плівок твердих розчинів заміщення групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Встановлено основні структурні параметри, а саме: параметри кристалічної ґратки, розмір кристалітів, деформація, щільність дислокації та текстурний коефіцієнт. Проаналізовано залежність структурних параметрів від товщини плівки, розміру кристалітів та концентраційного співвідношення компонент в твердому розчині. Компонентні співвідношення в тонких плівках встановлено з використанням методів рентгенофлуоресцентного аналізу (XRF) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Формування твердого

розчину підтверджено методами рентгенівської дифракції (XRD) та XRF. Методом електронної мікроскопії встановлено рівномірний розподіл хімічних елементів в тонких плівках. Результати даного розділу є достатніми для підтвердження формування тонких плівок твердих розчинів заміщення сполук групи $A^{II}B^{VI}$.

Зауважу, що підхід до розкриття проблематики є комплексним. В даному розділі і наступних розділах приведено два типи заміщення в тонких плівках сполук групи $A^{II}B^{VI}$, а саме заміщення халькогена ($CdTe_{1-x}Se_x$ та $CdSe_{1-x}S_x$) та металу ($Cd_{1-x}Mn_xTe$). Крім того, проведено легування тонких плівок сполук групи $A^{II}B^{VI}$ на прикладі оксиду цинку з метою покращення його провідних властивостей, що використовується в якості прозорого провідного шару сонячного елемента.

Третій розділ розкриває результати дослідження оптичних властивостей синтезованих тонких плівок у видимій та ближній інфрачервоній області. Встановлено основні енергетичні параметри та проаналізовано концентраційні залежності оптико-електронних властивостей осаджених тонких плівок. Проведено порівняльний аналіз основних параметрів з бінарними сполуками та літературними відомостями. Запропоновано шляхи модифікації активних шарів сонячного елемента з метою покращення його фізико-технічних параметрів.

Четвертій розділ представляє результати теоретичних досліджень електронного та фононного енергетичного спектру бінарних сполук групи $A^{II}B^{VI}$ з кубічною та гексагональною кристалічною структурою. З'ясовується вплив температури та гідростатичного тиску на поведінку термодинамічних і оптичних параметрів, електронного та фононного енергетичного спектру.

У **п'ятому розділі** розглядаються концентраційні залежності електронного енергетичного спектру, оптичних і механічних

властивостей. Представлено особливості зміни електронного енергетичного спектру твердих розчинів заміщення сполук групи $A^{II}B^{VI}$ при переході від монокристалічного зразка до тонкої плівки. Порівнюються результати теоретичних розрахунків з експериментальними визначеними параметрами, які було приведено в третьому розділі. З метою з'ясування можливості використання сполук групи $A^{II}B^{VI}$ в якості активних елементів гнучких приладних структур, проведено дослідження концентраційної залежності механічних параметрів.

Шостий розділ розкриває результати дослідження взаємодії поверхні тонких плівок твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$ з різними типами молекул. Встановлено трансформацію електронного енергетичного спектру та оптичних властивостей при взаємодії поверхні $CdSe_{1-x}S_x$ з молекулами CO , H_2 та NO_2 .

Послідовність представлення результатів дослідження є оптимальною, логічною та структурованою. Проведені експериментальні і теоретичні дослідження є взаємодоповнюючими.

Найважливішими результатами дисертаційної роботи, які представляють **наукову цінність та новизну** є:

1. Вперше встановлено енергію одиночного осцилятора, енергію дисперсії, показник заломлення, силу осцилятора та відношення щільності енергетичних станів носіїв заряду до ефективної маси (N/m^*) та їх концентраційні залежності для тонких плівок $CdTe_{1-x}Se_x$, осаджених методом ВЧ-магнетронного напилення.
2. Вперше для тонких плівок $CdSe_{1-x}S_x$, осаджених методом ВЧ-магнетронного напилення, встановлено концентраційну залежність основних енергетичних параметрів (такі оптична ширина забороненої зони та величина спин-орбітального розчеплення) та параметрів стріли прогину. Експериментальними і теоретичними методами показано, що концентраційна залежність ширини забороненої зони є нелінійною, що

пояснюється проявом ефекту Бурштейна-Мосса в тонких плівках $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

3. Вперше 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.

4. Показано, що дія гідростатичного тиску на електронний енергетичний спектр CdTe призводить до збільшення ширини забороненої зони до 30 ГПа та зменшення для вищих значень тиску.

5. Вперше проведено комплекс теоретичних досліджень трансформації електронного енергетичного спектру для тонких плівок твердих розчинів матеріалів групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Встановлено механізми взаємодії поверхні тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з молекулами CO , H_2 та NO_2 .

Достовірність результатів та обґрунтованість наукових висновків забезпечена використанням сучасних методів експериментальних. Теоретичні результати отримані з використанням апробованих теоретичних підходів та загальновідомих наукових програмних пакетів. Усі експериментальні та теоретичні методи дослідження є взаємодоповнюючими, 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. Наведені в дисертаційній роботі результати узгоджуються з існуючими положеннями фізики напівпровідників.

Практична цінність результатів.

Результати роботи Кашуби А.І. можуть бути використані при створенні оптико-електронних пристроїв на основі тонких плівок твердих розчинів заміщення матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$, а також при розробці нових чи вдосконалені існуючих функціональних матеріалів із заданими властивостями та характеристиками.

В роботі запропоновано нові методи та способи синтезу та модифікації тонких плівок матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$ та твердих розчинів заміщення на їх основі. Отримані результати можна реалізувати в технологічних процесах виробництва сонячних та газочутливих елементів на основі названих сполук.

Повнота викладу результатів в опублікованих наукових працях та апробація роботи.

Основні положення та результати дисертаційної роботи Кашуби А.І. повною мірою викладено в 64 наукових працях та апробовано на численних наукових конференціях. Серед публікацій: 24 статті у виданнях, які індексуються міжнародними наукометричними базами даних Web of Science та/або Scopus, 5 статей у фахових наукових виданнях України, один розділ 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.

Поряд з цим дисертаційна робота містить окремі **недоліки**:

1. На рисунку 3.13 та 3.14, розділу 3, приведено спектри оптичного пропускання та коефіцієнт поглинання в координатах Тауца для тонких плівок $CdTe_{1-x}Se_x$, відповідно. В обох випадках представлено експериментальні результати для твердого розчину з вмістом селену 0,3. Однак, подальший аналіз спектральної залежності показника заломлення та оптичних діелектричних функцій для даної концентрації не приведено.

2. На рисунку 3.25, розділу 3, спостерігаються осциляції на оптичних спектрах для тонких плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в області прозорості та поглинання. Чим це обумовлено?

3. Концентраційна залежність ширини забороненої зони для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ встановлена експериментально (див. результати розділу 3) та теоретично (дивись результати розділу 5) вказує на розбіжність, а саме зміну прогину. З якими процесами це обумовлено?

4. В розділі 2 вказується про результати структурних досліджень тонких плівок групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, які було отримано з використанням випромінювання $\text{CuK}\alpha$ та $\text{FeK}\alpha$ (див. сторінка 63). Вказані типи випромінювання було використано для усіх плівок?

5. В пункті 2.4 вказується про спосіб легування тонких плівок сполук групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, на прикладі оксиду цинку. Дану методику, доцільно було би вказати в розділі 1.

6. Автору доцільно було б розділити пункти розділу 3 на більшу кількість пунктів.

7. У роботі трапляються стилістичні помилки та деякі неточності, місцями відсутні виділення деяких дієприкметникових зворотів.

Зроблені зауваження не впливають на високу оцінку отриманих результатів. Дисертація Кашуби А.І. виконана на високому науковому рівні, отримано цілий ряд нових наукових результатів, які значно розширюють уявлення про фізико-технологічні особливості синтезу твердих розчинів заміщення сполук групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ і трансформацію їх електронного та фононного енергетичного спектру.

Стиль викладу результатів дослідження, наукових положень та висновків відповідає стандартам наукових публікацій. Реферат до дисертації і опубліковані наукові праці повністю відображають основний зміст та положення дисертаційної роботи. Дисертація та реферат за

об'ємом та оформленням відповідають поставленим вимогам до кваліфікаційних робіт.

Загальний висновок.

Дисертація Кашуби Андрія Івановича є завершеним науковим дослідженням. Висновки роботи повністю відображають основні положення, які виносяться на захист.

На підставі викладеного вище вважаю, що дисертаційна робота Кашуби Андрія Івановича «Трансформація електронного та фононного енергетичного спектру в тонкоплівкових матеріалах групи $A^{IV}B^{VI}$ » за обсягом виконаних досліджень, науковою і практичною цінністю отриманих результатів у повній мірі відповідає вимогам «Порядку присудження (позбавлення) наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17.11.2021 р. № 1197, а її автор – Андрій Іванович Кашуба, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент,

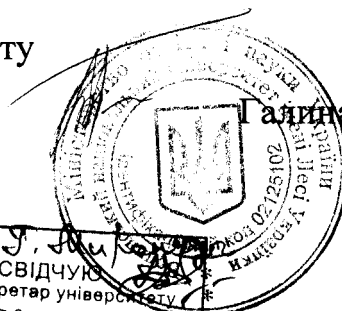
доктор фізико-математичних наук, професор

директор навчально-наукового

фізико-технологічного інституту

Волинського національного університету

імені Лесі Українки



Галина МИРОНЧУК

ПІДПИС *Г. М. Мирончук*
ЗАСВІДЧУЮ
Вчений секретар університету
«30» 04 2024р.

Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника
Відділ аспірантури і докторантури
Вх. № 03.04-30/04
«02» 05 2024р.