

Відгук офіційного опонента
на дисертацію Петруся Романа Юрійовича
“СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ТА ОПТОЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ
ТОНКИХ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ КАДМІЮ”,

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, на сьогодні характеризуються значною кількістю областей практичного використання, серед яких анти-відбивні, поглинальні та віконні шари фотоелектричних одноперехідних і тандемних сонячних елементів, базові шари фотодетекторів та детекторів іонізуючого випромінювання, світлодіодів, газових сенсорів тощо. З огляду на тенденції розвитку сучасної електронної техніки, найбільший інтерес для практичного використання представляють не масивні кристали, а полікристалічні плівки напівпровідників. У порівнянні з монокристалами і епітаксійними структурами, технологічний процес отримання полікристалічних плівок простіший і продуктивніший, який не вимагає застосування прецизійної ростової апаратури і дорогих монокристалічних підкладок. Крім того, використання плівок сприяє мінімізації напівпровідникових пристроїв.

Тонкоплівкові сонячні елементи є однією з найпоширених сфер використання сполук халькогенідів кадмію завдяки низькій собівартості генерованої ними електроенергії, значним ступенем стійкості вихідних характеристик до впливу сонячного випромінювання та питомою потужністю. Підвищення ефективності тонкоплівкових сонячних елементів потребує використання нових та комплексних підходів, зокрема ефективних механізмів поглинання світла, зменшення відбиття, та розширення робочого діапазону фотогальванічного перетворювача завдяки використанню текстурованих поверхонь та нанокмпозитних матеріалів.

Очевидно, що формування розв'язку такої комплексної задачі 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 стає критично важливим етап аргументованого вибору оптимального методичного підходу до осадження плівок CdX ($X=S, Se$ і Te) є сукупність властивостей, які адаптовано для створення фотоактивних приладів мікроелектроніки. Саме таким чином може бути сформульована мета дисертаційної роботи Петруся Романа Юрійовича, предметом дослідження якої стали структурні, оптичні та електрофізичні властивості тонких шарів халькогенідів кадмію, нанесених у різних фізико-технологічних умовах, та структур на їх основі. При цьому головна увага роботи сконцентрована на формулюванні наукових засад отримання тонких напівпровідникових плівок халькогенідів кадмію методами конденсації у квазізамкнутому об'ємі, магнетронного та хімічно-поверхневого осадження за умови встановлення загальних закономірностей та особливостей впливу методів синтезу та

модифікування на структурно-морфологічні й оптоелектронні властивості плівок, що і визначає **актуальність** роботи.

Про актуальність тематики дисертаційного дослідження свідчить її зв'язок з державними науковими програмами “Тривимірний сонячний елемент”, (2011–2012 рр.); “Сонячні елементи на основі гетеропереходів CdS/CdTe з вбудованими масивами металічних наночастинок” (2013–2014 рр.); “Текстуровані сонячні елементи CdS/CdTe з наночастинками золота і розширеним спектром фоточутливості та системи відбору енергії” (2015–2016 рр.); “Науково-прикладні методи та комбіновані системи компенсації пікового навантаження електромереж на базі суперконденсаторів” (2016–2017 рр.); «Сонячні елементи на основі варізонних структур A_2B_6 та A_3B_5 з впровадженими нанорозмірними об'єктами» (2017–2018 рр.); “Розроблення високоефективних методів відбору енергії від фотоелектричних модулів” (2018–2019 рр.); “Формування варізонних плівкових структур на основі $CdSe_xTe_{1-x}$ для сонячних елементів та оптимізація їх властивостей” (2019–2021 рр.)

Аналізуючи структуру та об'єм дисертаційної роботи можна констатувати, що вона складається з вступу, семи оригінальних розділів, загальних висновків та списку літературних джерел (338 найменувань), її обсяг з додатками становить 349 сторінок тексту, який включає 148 рисунків та 33 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. Зокрема:

1. Вдосконалено та відпрацьовано технологічні режими синтезу напівпровідникових плівок халькогенідів кадмію вакуумними методами конденсації (у квазізамкнутому об'ємі, магнетронного розпилення) та хімічними (метод хімічно-поверхневого осадження з водних розчинів) заданої товщини, а також, і на підкладках великої площі.
2. Встановлено вплив технологічних режимів та методів синтезу тонких плівок на їх структурні, морфологічні характеристики, а також з'ясовано динаміку їх зміни при проведенні післяростового відпалу. Встановлено, що останній призводить до збільшення вмісту кристалічної фази та зміни розмірів кристалітів.
3. На основі результатів структурних досліджень та математичного моделювання розраховано енергетичні діаграми тонких плівок халькогенідів кадмію та показано загальну структуру і розміщення зон провідності, валентних зон та, відповідно, забороненої зони цих сполук. Встановлено, які з атомних оболонок дають основний вклад до структури зон. Проаналізовано трансформацію електронного спектру тонких плівок, у порівнянні з об'ємними кристалами.
4. Проаналізовано динаміку зміни оптичних характеристик синтезованих тонких плівок CdS, CdSe та CdTe у залежності від фізико-хімічних методів синтезу та після проведення післяростового відпалу в атмосфері $CdCl_2$.

5. Проведено моделювання пропускових властивостей текстурованих багат шарових структур та реалізовано такі структури. Встановлено оптимальні форми поверхні та кути падіння світлового променя (більше 60°), що знижують оптичні втрати падаючого світла.
6. Встановлено фізико-хімічні основи отримання та впровадження наночастинок золота відповідного розміру та форми у плівки кадмій сульфід. На основі цього реалізовано підкладки (НЧ Au CdS)/ITO/скло для реалізації фоточутливих структур.
7. Реалізовано фоточутливі гетероструктури $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ на текстурованих підкладках та з вбудованими наночастинами золота. Встановлено, що використання таких структур приводить до зростання густини струму короткого замикання та напруги холостого ходу сонячного елемента.
8. Розроблено теоретичну модель відслідковування точки максимальної потужності світлового променя фотоелектричних модулів та реалізовано пристрій відбору електричної енергії від таких модулів на основі суперконденсаторів, що забезпечує збільшення згенерованої енергії впродовж доби на 27,8% та 22,9%.

Важливим результатом є апробація різних методик отримання плівок, усі з яких дали задовільний результат. Це відкриває можливості для отримання такого типу сполук відповідно до наявних технічних методів та конкретних задач та переходу від масивних кристалів до плівок.

Практична цінність роботи

Дана дисертація має фундаментальне та практичне значення для фізики та технології напівпровідникових матеріалів. Експериментальні дані щодо закономірностей синтезу, структури, результати зонної електронної структури досліджуваних 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 створення та дослідження фоточутливих текстурованих гетероструктур $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$, а також з вбудованим масивом наночастинок Au, що демонструють вищу ефективність фотоперетворення порівняно з плоскими. А також розроблення алгоритму відслідковування точки максимальної потужності сонячних елементів та системи ефективного відбору енергії з використанням суперконденсаторів. Усе це дає змогу застосовувати отримані зразки та структури для створення пристроїв оптоелектроніки та фотовольтаїки, в тому числі сонячних елементів.

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", ДВНЗ "Прикарпатському національному університеті ім. Стефаника", Сумському

державному університеті та інших закладах вищої освіти, що проводять наукові дослідження в галузі напівпровідникових сполук групи $A^{II}B^{VI}$.

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. Значна увага в дисертації приділено теоретичній частині, де детально описано особливості застосування методів розрахунків електронно-енергетичного структури досліджуваних матеріалів. Водночас частиною четвертого розділу дисертаційної роботи є дещо переобтяжений огляд загальних та широковживаних ідей і моделей, що стосуються основ взаємодії світла з речовиною. На мою думку, можна було, обмежитись більш загальними формулюваннями без надмірної деталізації.
2. У дисертації в достатній мірі не обґрунтовано критеріїв вибору фізико-технологічних режимів осадження плівок халькогенідів кадмію методом ВЧ-магнетронного розпилення. Це особливо важливо з точки зору досягнення морфологічних характеристик таких плівок з забезпеченням однорідності умов росту по всій поверхні підкладки.
3. Результати аналізу дифрактометричних даних, зокрема структурні параметри плівок CdSe та CdTe, вирощених методом осадження в квазізамкненому об'ємі (табл. 2.1. дисертації) автором досягнуто високої точності розрахунку сталих ґраток (4 та 5 знак після коми в ангстремах). Які саме методичні підходи застосовувалися для досягнення такої прецизійності отриманих результатів. Для додаткової достовірності результатів X-променевої дифракції бажане використання джерел різних довжин хвиль X-випромінювання. Це забезпечить однозначність і коректність отриманих значень розмірів кристалітів, густини дислокацій і т.д.
4. Дуже цікавим та перспективним з точки зору технологічної простоти є запропонований автором метод отримання плівок CdS, контрольованої товщини осадженням з водного розчину солей $CdCl_2$ та CdI_2 . З цих позицій вартувало б побудувати модель, яка б прогнозувала експериментальні результати щодо термічної стабільності структури таких плівок, зокрема відсутність переходу до

кубічна фаза - гексагональна фаза у результаті перекристалізації після відпалу при 400°C.

5. Для випадку тонких плівок халькогенідів кадмію, отриманих методом осадження, в квазізамкнутому об'ємі спостерігається чітка кореляція між середніми розмірами зерен (метод прямого спостереження зі застосування растрової електронної мікроскопії) та температурою підкладки. Чи спостерігалася Вами зміни оптичних характеристик цих плівок, зокрема спектральних залежностей діелектричної проникності чи коефіцієнтів оптичного поглинання в залежності від розмірів кристалітів?
6. Відповідно до даних раманівської спектроскопії для плівок CdTe, отриманих методом магнетронного напилення, характерною є присутність кластерів чи поверхневої плівки кристалічного телуру. Чи фіксувався вплив ймовірної фазової неоднорідності цих матеріалів на їх морфологічні характеристики.
7. У третьому розділі дисертації проведено аналіз обмінно-кореляційні функціональні наближення для розрахунку зонної структури досліджуваних матеріалів та здійснено огляд програмних пакетів (зокрема CASTEP, Quantum-Espresso, VASP, CRYSTAL, ABINIT) для розрахунку електронного енергетичного спектра. Водночас, не сформульовано чітко основні положення моделі в рамках якої автором здійснювався такий розрахунок. Додаткового пояснення потребує і твердження про необхідність корекції розрахункової величини ширини забороненої зони для модельних монокристалу і тонкої плівки CdS.
8. В третьому розділі дисертаційної роботи здійснено теоретичний розрахунок спектрів оптичного відбивання і поглинання плівок CdS та CdSe. На скільки отримані результати відповідають експериментальним даним про оптичні властивості таких матеріалів і чи спостерігаються очікувані відмінності між властивостями монокристала і тонкої плівки?
9. Цікавими та багатообіцяючими з наукової та практичної точки зору є результати щодо отримання наночастинок золота. Водночас, не до кінця розкритими в роботі є умови досягнення термодинамічної стабільності ультратонких плівок золота товщиною ≤ 1 нм на скляних підкладках.

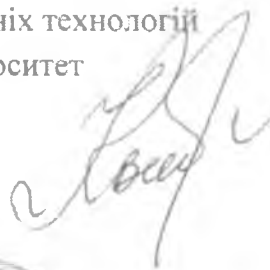
Згадані недоліки ніяким чином не зменшують наукову і практичну цінність експериментальних та теоретичних досліджень виконаних дисертантом. В цілому робота оформлена згідно з вимогами вищої атестаційної комісії України. У дисертації і авторефераті подано з достатньою повнотою змістовний ілюстраційний матеріал.

Результати досліджень, що описані в дисертації, з достатньою повнотою викладені в 3 монографіях, рекомендованих до друку Вченою радою закладів вищої освіти, 25 наукових статтях, опублікованих у наукових міжнародних журналах, що включені до наукометричних баз даних (Scopus, Web of Science) та 4 статтях у наукових фахових виданнях України, 1 патенті України, 6 патентах інших країн та 31 тезах доповідей на наукових конференціях з фізики, серед яких 4 індексуються наукометричними базами даних (Scopus, Web of Science).

На підставі викладеного вище вважаю, що дисертація "Структурно-морфологічні та оптоелектронні властивості тонких плівок халькогенідів кадмію" є завершеною науково-дослідницькою роботою, яку виконано на високому науковому рівні із застосуванням сучасних експериментальних методів досліджень та з відповідністю паспорту спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні. За своєю актуальністю, новизною, науковою та практичною цінністю отриманих результатів, а також об'ємом проведених досліджень дисертація відповідає вимогам п. 9 та 10 "Порядку присудження наукових ступенів та присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника" затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567 щодо докторських дисертацій, а її автор, Петрусь Роман Юрійович, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент:

професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»,
доктор фізико-математичних наук, професор



В.О. Коцюбинський



Підпис В.О. Коцюбинського ЗАВІРЯЮ
/ Інше місце відпалу підпису
Державного вищого вченого закладу
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
вул. Шевченка, 10, Івано-Франківськ, Україна, ІПОР № 02-04-30/33
06. 04 2013

Прикарпатський національний
університет ім. Василя Стефаника
ІПОР № 02-04-30/33
09. 04 2013