

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Євтушенка Арсенія Івановича

«Оптичні та електрофізичні властивості плівок на основі ZnO та NiO»,
представлену на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних
наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Актуальність дисертаційного дослідження. Технології «прозорої» електроніки, оптоелектроніки та фотовольтаїки знаходять широкого використання у низці галузей сучасної промисловості. Для ефективного розвитку даних напрямків необхідним є використання новітніх нанорозмірних плівок та структур з заданим комплексом фізичних властивостей і таких, що не містять дороговартісних та токсичних для людського організму елементів. Одним з таких матеріалів є ZnO, який характеризується широкою забороненою зоною ($E_g = 3,37$ еВ за кімнатної температури). Не дивлячись на значний інтерес світової наукової спільноти до даного матеріалу, загальні закономірності впливу фізико-технологічних параметрів отримання, обробки і легування домішками різної природи на особливості формування структури і морфології поверхні, та обумовлені ними фізичні властивості нанорозмірних матеріалів на основі ZnO не можна вважати встановленими повною мірою. Перспективним також є створення гетероструктур на основі ZnO з іншими широкозонними оксидними матеріалами – наприклад, *p*-NiO ($E_g = 3,4$ еВ), *p*-AlCuO₂ ($E_g = 3,5$ еВ) та *n*-MoO₃ ($E_g = 3,3$ еВ). За цим напрямком недостатньо вивченими залишаються питання, пов'язані з впливом параметрів осадження плівок за допомогою різноманітних методів конденсації (магнетронне та реактивне іонно-променеве розпорошення) та термічної обробки (температура, тривалість, атмосфера) на їхні структурно-фазові та фізичні властивості. Вирішенню окреслених завдань присвячена дисертаційна робота А.І. Євтушенка, що обумовлює її **беззаперечну актуальність**.

Серед **найбільш значимих**, на мою думку, **результатів** дисертаційного дослідження слід відмітити наступні:

- показано, що електрофізичні та оптичні властивості нанорозмірних плівкових матеріалів на основі ZnO, отриманих методами магнетронного розпорошення, атомно-пошарового осадження та хімічного осадження з парової фази за атмосферного тиску, можливо ефективно модифікувати шляхом легування домішками різної природи (Al, Ag, Mg, Co);
- експериментально визначено кут зрізку підкладинки SiC(0001), який забезпечує квазіепітаксійне зростання плівки ZnO в процесі хімічного осадження з парової фази за атмосферного тиску і

досягнення високих люмінесцентних характеристик плівкового матеріалу;

- досягнуто високих значень електропровідності ($\sim 500 \text{ См} \times \text{см}$) та оптичної прозорості (86%) нелегованих тонких плівок ZnO шляхом їх осадження методом реактивного іонно-променевого розпорощення за умови високого парціального тиску кисню;
- запропоновано використання концентрованого сонячного випромінювання з метою вибухової сублімації реагентів для конденсації нанорозмірних матеріалів на основі ZnO;
- показано, що осадження на підкладки додаткових тонких шарів благородних металів дозволяє досягти підвищення характеристик фотолюмінесценції нанорозмірного плівкового матеріалу ZnO, осадженого на ці шари;
- виявлено закономірності впливу фізико-технологічних параметрів осадження та подальшої термічної обробки на формування структурно-фазових станів та фізичні властивості нанорозмірних матеріалів на основі Ni-O, Cu-Al-O, Mo-O.

Практичне значення одержаних результатів обумовлено можливістю використання розроблених в рамках дисертаційного дослідження фізико-матеріалознавчих підходів до формування нанорозмірних матеріалів з комплексом унікальних фізичних властивостей, перспективних для застосування в якості функціональних елементів пристроїв «прозорої» електроніки, оптоелектроніки та фотовольтаїки.

Достовірність отриманих в роботі результатів забезпечена використанням широкого комплексу високороздільних взаємодоповнюючих сучасних методів дослідження – рентгеноструктурного фазового аналізу, растрової та трансмісійної електронної мікроскопії, атомно-силової, магнітно-силової та Кельвін-зонд мікроскопії, рентгенівської фотоелектронної та емісійної спектроскопії, багатокутової еліпсометрії, мас-спектрометрії вторинних іонів та ін. Підтвердженням достовірності отриманих даних також слугує публікація результатів роботи в престижних вітчизняних та закордонних періодичних виданнях, що індексуються міжнародними наукометричними базами Scopus та/або Web of Science, в тому числі таких, що відносяться до кватилів Q1 і Q2 відповідно до класифікації Scimago Journal & Country Rank.

Структура дисертаційної роботи, відповідність між змістом дисертації, автореферату та публікацій. Робота захищається за сукупністю опублікованих дисертантом наукових праць – 27 статей, з яких 22 опубліковано у журналах, що індексуються наукометричними базами Scopus/Wos (2 статті у журналах, що відносяться до кватилу Q1, 12 статей – Q2, 3 статті – Q3, 5

статей – Q4, відповідно до класифікації Scimago Journal & Country Rank), та 5 статей, опублікованих у журналах, віднесених до переліку фахових видань України. Дисертація складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, представлених публікаціями, загального обговорення, висновків та списку використаної літератури. Загалом дисертація викладена на 347 сторінках, вона містить 207 рисунків та 32 таблиці, список використаної літератури містить посилання на 1005 джерел. Автореферат повною мірою відповідає змісту дисертації.

У **вступі** окреслено актуальність роботи, її зв'язок з науковими програмами та планами, розкрито мету роботи та перелік завдань, вирішення яких є необхідним для її досягнення, надано інформацію щодо об'єкту і предмету дослідження, розкрито наукову новизну дисертації та її практичне значення, окреслено особистий внесок здобувача, надано інформацію щодо структури дисертації та опублікованих за її темою наукових праць.

У **першому розділі** наведено публікації автора, присвячені дослідженню впливу фізико-технологічних параметрів осадження методом високочастотного магнетронного розпорошення на параметри структури та фізичні властивості нананорозмірних плівок на основі ZnO, легованих Al. Зокрема, показано, що прикладання напруги зміщення до підкладинки в процесі магнетронного осадження дозволяє чинити ефективний вплив на параметри фотолюмінесценції та електропровідність плівок ZnO:Al, що обумовлено особливостями розподілу домішки Al в ґратці ZnO. Іншим ефективним методом впливу на оптичні властивості плівкового матеріалу є варіювання парціального тиску кисню в процесі магнетронного осадження – його зменшення обумовлює зміщення краю оптичного поглинання спектру в бік менших довжин хвиль, що обумовлено ефектом Бурштейна-Мосса, та збільшення електропровідності плівок ZnO:Al. Також в роботі проаналізовано вплив концентрації Al на параметри структури, морфологію поверхні, електронну будову та фізичні властивості нанорозмірних плівок ZnO.

У **другому розділі** дисертаційної роботи наведено публікації автора, присвячені пошуку фізико-матеріалознавчих підходів до збільшення досконалості кристалічної будови та оптимізації оптичних властивостей тонких плівок та наноструктур ZnO *n*-типу провідності. Виявлено, що використання підкладинок монокристалічного SiC(0001) з варіюванням кута зрізу відносно нормалі дозволяє формувати плівки ZnO з різною орієнтацією кристалітів, при цьому кут зрізу 8° дозволяє досягти квазіепітаксійного зростання плівкового матеріалу. Автором запропоновано оригінальний підхід до отримання наноструктур ZnO, який передбачає використання концентрованого сонячного випромінювання для вибухового випаровування реагентів. Перевагою даного підходу є те, що швидкісний нагрів вихідних

реагентів унеможлиблює їх спікання, яке зазвичай спостерігається за використання традиційних методів сублімації. Також показано, що попереднє нанесення тонких шарів благородних металів на підкладки Si дозволяє досягти більш щільного рівномірного росту наноструктур ZnO порівняно з тим, що досягається на аналогічних підкладках без додаткових шарів. Більше того, застосування додаткових шарів благородних металів дозволяє підсилити фотолюмінесценцію наноструктур ZnO в ультрафіолетовому та оптичному діапазонах спектра. Показано, що термічна обробка нанорозмірних структур ZnO/Ag/Si сприяє підвищенню досконалості кристалічної будови нанорозмірних матеріалів та їхніх оптичних властивостей. Досліджено особливості параметрів структури і оптичних властивостей наноструктур ZnO, легованих Co і Mg, в залежності від концентрації цих домішок і температури підкладки в процесі росту.

У **третьому розділі** дисертаційної роботи наведено публікації здобувача, присвячені дослідженню закономірностей формування структури та фізичних властивостей тонких плівок та наноструктур на основі ZnO *p*-типу провідності. Показано, що нелеговані плівки ZnO, отримані методом реактивного іонно-променевого розпорошення за високого парціального тиску кисню в інтервалі температур 200 – 250 °C, характеризуються дірковим типом провідності, високою електропровідністю ~500 См×см за оптичної прозорості ~ 86 %, що відкриває перспективи їхнього використання в якості прозорих електропровідних електродів. Шляхом проведення комплексних досліджень показано, що збільшення вмісту азоту до 4,3 ат. % та відпал не дозволяють отримати дірковий тип провідності в легованих азотом та алюмінієм плівках ZnO та обговорено можливі фізичні причини цього явища. Встановлено, що осадження легованих Ag наноструктур ZnO за температур >380 °C обумовлює підсилення ультрафіолетової люмінесценції за рахунок зниження кількості не випромінюючих дефектів в кристалічній ґратці ZnO. Даний ефект має практичне значення для створення ефективних світловипромінюючих діодів.

У **четвертому розділі** дисертаційної роботи наведено публікації автора, присвячені встановленню закономірностей впливу фізико-технологічних параметрів осадження та термічної обробки на параметри структури та фізичні властивості нанорозмірних плівок *p*-NiO, *p*-Cu-Al-O, *n*-MoO_x та шаруватих структур *n*-MoO_x/*n*-Si та *n*-MoO_x/*p*-Si. Встановлено, що розмір зерен плівок NiO в процесі осадження збільшується зі збільшенням потужності магнетрона і має зворотну залежність від парціального тиску кисню. Виявлено, що питомий електричний опір нанорозмірних плівок NiO також має виражену залежність від тиску кисню та аргону в процесі осадження, при чому ця залежність є зворотною – спостерігається зниження електроопору за зростання тиску кисню і, навпаки, його зростання за збільшення тиску аргону.

Проаналізовано вплив температури підкладинки в процесі осадження і подальшої термічної обробки на формування фазового складу тонких плівок Cu-Al-O . Показано, що однофазну структуру $p\text{-CuAl}_2\text{O}_4$, яка обумовлює технічно-перспективні властивості, можливо отримати в результаті осадження плівки за низьких температур з проведенням подальшого відпалу на повітрі. Встановлено виражений вплив температури підкладинки в процесі осадження методом реактивного іонно-променевого розпорошення на фазовий склад нанорозмірних плівок MoO_x : за температури 300°C формується фаза MoO_2 з високою провідністю та низькою оптичною прозорістю, а осадження за температури 200°C дозволяє сформувати високорезистивну і високопрозору фазу MoO_3 . Термічна обробка даних плівкових матеріалів приводить до збільшення їх як оптичної прозорості, так і електричного опору. Підвищення температури підкладинки в процесі осадження і подальший відпал є ефективними для збільшення коефіцієнту світлочутливості тонких плівок на основі MoO_x , що визначає перспективність їх використання в якості новітніх фоторезисторів.

Дисертаційна робота повною мірою відповідає паспорту спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла. Робота не містить ознак порушення принципів академічної доброчесності.

Загалом можна стверджувати, що А.І. Євтушенко виконав значний обсяг експериментальних досліджень і узагальнив їхні результати, а сама робота позбавлена принципових недоліків. Втім, до даної дисертаційної роботи, на мою думку, слід висловити наступні зауваження та критичні коментарі:

- 1) у п. 4 наукової новизни роботи зазначено: «За температур осадження ($250\ldots315^\circ\text{C}$) формуються полікристалічні чи наноструктуровані плівки ZnO ». На мою думку, поняття «полікристалічні» та «наноструктуровані» не є взаємовиключними, адже матеріал може знаходитися в полікристалічному наноструктурованому стані;
- 2) у пунктах наукової новизни роботи 1, 2 автор оперує значеннями питомого електроопору $[\text{Om}\times\text{cm}]$, а в пункті 5 – вже питомої електропровідності $[\text{Cm}\times\text{cm}]$, що дещо ускладнює аналіз та сприйняття інформації;
- 3) у пункті 7 наукової новизни надано інформацію щодо інтервалів, в яких можуть змінюватися властивості нанорозмірних плівок NiO в залежності від параметрів магнетронного розпорошення. Однак самі ці параметри не наводяться. Очевидно, що, наприклад, розмір зерен і шорсткість поверхні можуть залежати від товщини плівки, значення якої не наводиться;
- 4) в роботі зазначено, що зниження парціального тиску кисню в процесі магнетронного осадження плівок ZnO:Al дозволяє зменшити

ймовірність формування фази Al_2O_3 . При цьому здобувач стверджує, що рентгенографічно зафіксувати формування будь-яких інших фаз, окрім ZnO , не вдалося. Залишається незрозумілим, як в такому випадку визначалася ймовірність формування інших фаз?;

- 5) автором показано, що електронне бомбардування плівок ZnO , отриманих методом магнетронного осадження, приводить до незначного зниження їхньої електропровідності. Натомість, опромінення електронами плівок, отриманих методом атомно-пошарового осадження, навпаки, обумовлює збільшення електропровідності плівок ZnO:Al (0,5 ат. % Al). Останній ефект пояснюється радіаційним відпалом дефектів. Залишається незрозумілим, чому подібне явище не спостерігається для випадку плівок, осаджених за допомогою магнетронного розпорошення?;
- 6) в роботі стверджується, що в процесі термічної обробки нанорозмірних структур ZnO/Ag/Si відбувається дифузія атомів Ag до кристалічної ґратки ZnO , однак, в авторефераті не наведено результатів дослідження перерозподілу хімічних елементів чи зміни параметрів кристалічної будови, індукованих термічним впливом, що залишає тезу щодо активації дифузійних процесів лише на рівні припущення;
- 7) на мою думку доцільно було б розглянути можливе пояснення зміни електричних та оптичних властивостей плівок MoO_x в залежності від температури осадження, пов'язане з поліморфізмом в плівках MoO_3 , а не тільки зі зміною x ;
- 8) за текстом автореферату інколи зустрічаються некоректні речення та висловлювання. Наприклад, на стор. 8 автореферату зазначено *«Додаткових фаз на дифрактограмах не спостерігалось»*, що не є коректним, адже на дифрактограмах можуть спостерігатися чи не спостерігатися дифракційні рефлекси від фаз, а самі фази наявні (чи відсутні) в самому матеріалі;
на стор. 10 автореферату: *«Показано, що застосування запропонованого нами режиму пошарового росту в МР дозволило виростити прозорі провідні плівки ZnO:Al з більшою кристалічністю...»* – як кристалічність може бути більшою чи меншою?;
на стор. 11 автореферату: *«Плівки ZnO:Al з вмістом Al від 0,5 до 7,0 ат. %, вирощені на Si підкладках методом АПО, мали інтенсивні рентгенівські піки (100) та (110)...»* – плівки не можуть мати рентгенівські рефлекси;
на стор. 22 автореферату зазначається, що границі зерен плівок NiO містять дефекти кристалічної структури, які призводять до локальних збурень магнітного моменту. Дане твердження є не повною мірою

зрозумілим, оскільки границі зерен самі по собі є дефектом кристалічної будови.

Вказані зауваження **не є принциповим**, не знижують високої наукової цінності дисертаційної роботи та мають рекомендаційний характер.

Заключна оцінка дисертаційної роботи. Наведене вище дає підстави стверджувати, що дисертаційна робота «*Оптичні та електрофізичні властивості плівок на основі ZnO та NiO*» є **завершеним науковим дослідженням**, яке за своєю актуальністю, ступенем обґрунтованості і новизни наукових результатів, практичною цінністю, рівнем публікацій повною мірою відповідає вимогам пунктів 7 та 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України №1197 від 17.11.2021 року, а її автор **Євтушенко Арсеній Іванович** заслуговує на присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,
директор
інституту
зварювання
КПІ ім. Ігоря
д.ф.-м.н., ст. дослідник

Навчально-наукового
матеріалознавства
імені
Є.О. Патона
Сікорського



Ігор
ВЛАДИМИРСЬКИЙ