

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу ЄВТУШЕНКА АРСЕНІЯ ІВАНОВИЧА «**Оптичні та електрофізичні властивості плівок на основі ZnO та NiO**», подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Актуальність теми виконаних досліджень, її зв'язок з державними науковими програмами.

Дисертаційна робота Арсенія Євтушенка спрямована на розв'язання **актуальної** наукової проблеми вирощування плівок і наноструктур на основі ZnO та NiO (n- та p-типу провідності) з заданими електрофізичними властивостями. **Основна мета роботи** - з'ясування фізичних процесів, які визначають вплив структури та елементного складу на оптичні та електрофізичні властивості плівок і наноструктур n- та p-типу провідності на основі ZnO, NiO, Cu-Al-O та MoO_x. Незважаючи на значний обсяг публікацій з напрямків досліджень, присвячених низьковимірним структурам на основі ZnO та NiO, до моменту завершення Арсенієм Євтушенком циклу робіт не було виявлено кореляцій між зміною оптичних та електрофізичних властивостей цих матеріалів, зумовлених модифікацією домішково-дефектної структури при варіюванні технологічних умов росту, що і визначає пріоритет та наукову новизну отриманих здобувачем результатів досліджень.

Подана робота має значне **фундаментальне і практичне значення** з огляду на високий науковий інтерес до розробки матеріалів «прозорої електроніки» і потребу у створенні вітчизняної конкурентоспроможної технології таких приладів. Про високе фундаментальне значення наукових результатів, отриманих в ході виконання дисертаційної роботи Арсенія Євтушенка, свідчить високий рейтинг опублікованих робіт – більше 20 статей у журналах, індексованих Scopus, серед яких 14 статей, які відносяться до I та II кuartилів, та його індекс Гірша – 17 (Google scholar).

Дослідження за темою дисертаційної роботи виконувалися у відділі фізики і технології фотоелектронних та магнітоактивних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича Національної академії наук України за держбюджетними темами: “Прозорі електропровідні плівки на основі легованого ZnO з підвищеною радіаційною стійкістю для фотоелектронних пристроїв” (№0113U000312, 2013 – 2015 рр.), “Тонкоплівкові оксидні матеріали n- і р-типу провідності для фотовольтаїчних перетворювачів” (№0116U003504, 2016 – 2018 рр.), “Матеріалознавчі аспекти синтезу нанорозмірних плівкових матеріалів для фотовольтаїки і магнітосенсорики” (№0119U100133, 2019 – 2021 рр.) та “Оптичні, магнітні та термоелектричні властивості новітніх нанокompозитів на основі оксидних матеріалів” (№0122U000388, 2022 – 2024 рр.), теми “Формування інноваційних фотокаталітичних наноструктурних матеріалів на основі ZnO та TiO₂” (№ 0120U101183, 2020 – 2021 рр.) програмно-цільової та конкурсної тематики НАН України і теми “Розробка фотокаталітичних нанокompозитів для інактивації вірусів у повітрі” (№0120U102260, 2020 – 2021 рр.) цільової програми фундаментальних досліджень НАН України, в яких здобувач був відповідальним виконавцем чи керівником теми.

Отже, подана робота, виконана в пріоритетному напрямку наукових досліджень та науково-технічних розробок в Україні **«Нові речовини і матеріали»** в рамках тем чотирьох держбюджетних науково-дослідних робіт, однієї теми програмно-цільової та конкурсної тематики НАН України і однієї теми цільової програми фундаментальних досліджень НАН України, є безумовно актуальною.

Обґрунтованість та достовірність результатів дисертації Арсенія Євтушенка визначається використанням добре апробованих, високоточних оптичних експериментальних методів фотолюмінесценції, комбінаційного розсіювання світла, спектроскопії електронного сканування, дослідження структури та елементного складу, а також сучасних методів аналізу оптичних

спектрів, надійного новітнього обладнання, узгодженням отриманих результатів із літературними даними та знаннями про виникнення дефектів у напівпровідникових тонких плівках та наноструктурах на їх основі.

Повнота викладу результатів в опублікованих працях.

Дисертація захищається за сукупністю наукових статей. За результатами роботи опубліковано 50 друкованих праць, серед яких, 14 статей у рецензованих журналах 1-го та 2-го квартилів і 22 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях.

Публікації автора дисертації повністю відображають основні результати дисертаційної роботи, положення та загальні висновки автореферату. Особистий внесок здобувача у сумісних роботах є підтвердженим. Рівень та кількість публікацій, ступінь апробації результатів роботи відповідає вимогам, що ставляться до докторських дисертацій в Україні.

Структура дисертаційної роботи, відповідність між змістом дисертації, автореферату та публікацій.

Дисертаційна робота складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, представлених публікаціями здобувача та тезами доповідей на конференціях, загальних висновків, переліку використаної літератури та одного додатку, в якому міститься список публікацій здобувача за темою дисертаційної роботи. Огляд літератури по кожному розділу, опис експериментальних методик та аналіз отриманих результатів представлені в публікаціях. Дисертація викладена на 347 сторінках, містить 207 рисунків та 32 таблиці. Загальна кількість цитованих джерел містить 1005 найменувань. Зміст автореферату повною мірою відображує основні положення дисертаційної роботи та опублікованих робіт.

Для ознайомлення зі змістом та результатами дисертаційної роботи подана анотація державною та українськими мовами, в якій приведено узагальнений короткий виклад основного змісту дисертації та представлено основні результати дослідження із зазначенням наукової новизни.

У вступі дисертаційної роботи обґрунтовано актуальність теми дослідження та наведено її зв'язок з науковими програмами, сформульовано мету роботи, визначено завдання, висвітлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, окреслено особистий внесок здобувача.

У першому розділі наведено публікації автора по дослідженню впливу умов конденсації, складу домішки Al та опромінення високоенергетичними електронами на електрофізичні властивості плівок n^+ -ZnO:Al, вирощених методами магнетронного напилення та атомно-пошарового осадження. Зокрема показано, що осадження плівок в умовах низького парціального тиску кисню в камері осадження приводить до збільшення провідності плівок n^+ -ZnO:Al, що знаходить своє пояснення в результатах зміни енергії утворених дефектів, яка була встановлена за результатами проведеного комп'ютерного моделювання шляхом використання фулереноподібної моделі.

У другому розділі наведено публікації автора по пошуку умов конденсації структурно-досконалих нелегованих та легованих (Co, Mg) плівок та наноструктур ZnO n-типу провідності. Зокрема, показано ефективність використання запропонованого здобувачем методу, який використовує концентроване сонячне випромінювання для сублімації прекурсорів, для вирощування наноструктур оксиду цинку з різною морфологією. Продемонстровано позитивний вплив застосування зрізаних під кутом у 8 градусів підкладок SiC(0001), та підкладок, покритих благородними металами (Ag, Au), та домішок кобальту та магнію на оптичні властивості плівок та наноструктур n-ZnO, вирощених методом MOCVD за атмосферного тиску.

У третьому розділі наведено публікації автора присвячені дослідженню поведінки акцепторних домішок в ZnO для отримання діркового типу провідності. Автор використав метод реактивного іонно-променевого розпилення для вирощування нелегованих плівок ZnO p-типу провідності та встановив, що конденсація плівок оксиду в умовах високого парціального тиску кисню в камері осадження сприяє в останніх діркового типу провідності.

Проаналізовано вплив подвійного легування Al та N на властивості плівок ZnO, вирощених методом магнетронного розпилення, та легування Ag на властивості наноструктур ZnO, вирощених методом MOCVD за атмосферного тиску. Встановлено позитивні ефекти подвійного легування Al та N на структуру плівок ZnO та домішки Ag на фотолюмінесценцію наноструктур ZnO. Показано, що подвійне легування Al та N та домішкою Ag не приводять до діркової провідності в зразках ZnO.

У четвертому розділі наведено публікації автора по дослідженню впливу умов конденсації, відпалу на електрофізичні властивості плівок p-NiO, p-Cu-Al-O, n-MoO_x та гетеропереходів n-MoO_x/n-Si та n-MoO_x/p-Si. Проаналізовано вплив параметрів осадження на структуру, морфологію, оптичні та електричні властивості плівок p-NiO, вирощених методом магнетронного розпилення в режимі пошарового росту. Показано перспективи використання методу реактивного іонно-променевого розпилення для осадження плівок p-CuAlO₂, p-CuAl₂O₄, та n-MoO_x з заданими параметрами структури та електрофізичними властивостями. Виявлено, що за високих температур підкладки починає формуватися фаза p-CuAlO₂ в плівках Cu-Al-O, а їх відпал в атмосферних умовах приводить до утворення плівок p-CuAl₂O₄. Встановлено, що плівки n-MoO_x та гетеропереходи на їх основі є перспективними для створення фоторезисторів та фотоелектричних перетворювачів, відповідно.

Автореферат дисертації повністю відображає зміст дисертації та публікацій, відповідає всім вимогам МОН до його оформлення.

Робота не містить ознак порушення принципів академічної доброчесності.

Використання в докторській дисертації результатів наукових досліджень захищеної кандидатської дисертації.

В представленій до захисту дисертаційній роботі не використовувались результати досліджень, які наведено в кандидатській дисертації здобувача.

Оформлення дисертації.

Оформлення дисертаційної роботи відповідає вимогам до оформлення дисертації згідно з «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» (Наказ № 40 Міністерства освіти і науки України від 12 січня 2017 р.) та ДСТУ 3008:2015 «Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення». Стил ь викладення відповідає загальноприйнятому і має достатній науковий рівень.

Наукова новизна роботи.

На мою думку, **наукова новизна** дисертаційної роботи полягає у встановленні і обґрунтуванні закономірностей формування та перетворення ростових структурних дефектів у плівках і наноструктурах на основі ZnO, NiO, Cu-Al-O і MoO_x, і визначенні впливу таких дефектів на оптичні та електрофізичні властивості цих плівок і наноструктур n- та р-типу провідності.

Як на мене, **найцікавішими** результатами є:

1. Встановлено закономірності формування електрофізичних та оптичних властивостей плівок n+-ZnO:Al, що вирощені методом високочастотного магнетронного розпилення в режимі пошарового росту, від складу плівок, температури та умов конденсації. Показано, що легування ZnO алюмінієм з вмістом 0,2..1,2 ат. % призводить до генерації власних акцепторних дефектів O_i та електрично-нейтральних комплексів, у результаті чого електрична активність алюмінію зменшується на 20...40 %. З ростом вмісту Al (0,5-7 ат. %) в плівках ZnO, вирощених методом атомно-пошарового осадження, концентрація та рухливість електронів, питомий опір змінюються в діапазонах $(0,9-4)10^{20} \text{ см}^{-3}$, $16-6 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, $(4,2-2,5)\cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, відповідно.

2. Показано, що збільшення концентрації Al в плівках ZnO призводить до збільшення ефективної маси електронів з 0,37 до 0,49 m_0 . Основними механізмами розсіювання в плівках є розсіювання на границях зерен та на іонізованих домішках Al при їх високому вмісті.

3. Встановлено закономірності зміни випромінювальної рекомбінації від температури для плівок ZnO, вирощених методом MOCVD за атмосферного тиску на підкладках SiC (0001), зрізаних при різних кутах ($0...8^\circ$) до базисної площини підкладки. Показано, що збільшення концентрації Mg у вихідному реагенті та збільшення температури осадження приводять до зростання інтенсивності крайової фотолюмінесценції в УФ частині спектра і до гасіння емісії з глибоких рівнів у видимій області спектра випромінювання наноструктур ZnO:Mg, вирощених методом MOCVD за атмосферного тиску, за рахунок зміни умов конденсації та морфології наноструктур.

4. Виявлено високу електропровідність ~ 500 См·см, оптичну прозорість ~ 86 % у видимому діапазоні випромінювання та дірковий тип провідності в нелегованих тонких плівках ZnO, вирощених в умовах високого парціального тиску кисню методом реактивного іонно-променевого розпилення.

5. Встановлено фізичні закономірності росту в присутності рідкої фази Zn-Ag-O при температурах осадження $380...500$ °C методом MOCVD за атмосферного тиску квазівпорядкованих гексагональних нанострижнів та нанодротів ZnO:Ag, а саме: формування наноструктур відбувається за механізмом пар-рідина-тверде тіло, причому Ag входить у міжвузля ґратки наноструктур ZnO і є домішкою донорного типу. У вирощених квазівпорядкованих наноструктурах ZnO:Ag спостерігається суттєве підсилення (на порядок) УФ фотолюмінесценції за рахунок зменшення вмісту не випромінюючих власних дефектів в ґратці ZnO.

6. Визначено вплив умов конденсації на структуру, оптичні та електричні властивості тонких плівок NiO, осаджених методом магнетронного розпилення в режимі пошарового росту. Показано, що осаджені плівки мають коефіцієнт пропускання у видимому діапазоні випромінювання на рівні $0,4...0,5$, ширину забороненої зони в межах $3,28...3,33$ eV, гладку поверхню з шорсткістю $1,4...4,0$ нм та розміром зерен в діапазоні $16...43$ нм.

Практична значення отриманих результатів.

Здобувач запропонував нові технологічні підходи у методах конденсації плівок та наноструктур широкозонних матеріалів (пошаровий ріст плівок в магнетронному розпиленні та застосування енергії Сонця для випаровування прекурсорів в методах MOCVD та карботермічного відновлення), показав важливість легування ZnO домішками Ag, Co та Mg для впливу на їх спектри фотолюмінесценції, встановив, що значення парціального тиску кисню (технологічний параметр в магнетронному розпиленні) є надзвичайно важливим для впливу на величину електропровідності та тип провідності плівок ZnO:Al та ZnO, відповідно. Отримані практичні результати є важливими для підвищення функціональних параметрів матеріалів у приладах прозорої електроніки, оптоелектроніки та фотовольтаїки.

Зауваження по дисертаційній роботі.

Незважаючи на значимість наукових результатів, обсяг і якість виконаних робіт, дисертація Євтушенка Арсенія не позбавлена недоліків:

1. В роботі використовується метод MOCVD для вирощування наноструктур ZnO за атмосферного тиску, але не обґрунтовано в чому саме перевага такого підходу.

2. Не зазначено, які саме комплексні дефекти формує неелектроактивний алюміній в оксиді цинку.

3. Для інтерпретації фізичної природи дефектів, які характерні для різних умов росту досліджуваних матеріалів було б доцільно навести енергетичні схеми із зазначенням випромінювальних переходів, які реєструються у спектрах фотолюмінесценції.

4. Зазначено, що енергія зв'язку Ag 3d 5/2 для нанодротів ZnO:Ag становить 367,1 eV, а для нанострижнів ZnO:Ag - 366,8 eV, відповідно, але не пояснено, чим саме обумовлена така розбіжність?

5. В роботі наявна незначна кількість неточностей (наприклад, на. ст. 9 автореферату природу синьої смуги фотолюмінесценції, яка присутня на рис. 1,

автор не обговорює в тексті; на ст. 287 дисертації вказано значення питомого електроопору плівок NiO 880 Ом см, тоді як на рис. 7 на ст. 292 воно становить 88 Ом см, тощо) та стилістичних помилок.

Однак, вказані зауваження не впливають на загальну високу оцінку поданої дисертації та сформульованих висновків.

За своїм змістом дисертаційна робота Євтушенка Арсенія відповідає спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла, є завершеною науково-дослідною працею, яка виконана на сучасному рівні.

Висновок.

За актуальністю теми, за рівнем, обсягом та якістю виконаних досліджень, новизною, науковою і практичною цінністю подана дисертація відповідає вимогам пунктів 7 та 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 р. №1197, а її автор, **Євтушенко Арсеній Іванович**, заслуговує **присудження** йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,
доктор фізико-математичних наук,
Заступник завідувача відділу
Кінетичних явищ та поляритоніки
Інституту фізики напівпровідників
імені В.Є. Лашкарьова НАН України



Юрій НАСЄКА

Підпис Юрія НАСЄКИ
ЗАСВІДЧУЮ

В.о. вченого секретаря
Інституту фізики напівпровідників
імені В.Є. Лашкарьова НАН України



Роман РЕДЬКО