

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу  
Созанського Мартина Андрійовича

### “ СИНТЕЗ ПЛІВОК ЦИНК СУЛЬФІДУ І ЦИНК СЕЛЕНІДУ ТА СТРУКТУРИ НА ЇХ ОСНОВІ ”,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертаційна робота М. А. Созанського присвячена дослідженню оптимальних умов синтезу тонких плівок цинк сульфїду та цинк селенїду з водних розчинів, створення на їхній основі твердих розчинів  $Cd_xZn_{1-x}S$  і  $ZnS_xSe_{1-x}$  і структур з подвійних шарів  $ZnS/CdS$ ,  $ZnS/HgS$ ,  $ZnS/CuS$ ,  $ZnS/Ag_2S$ ,  $ZnS/ZnO$ ,  $ZnS/Si$ ,  $ZnSe/ZnS$ ,  $ZnSe/CdS$ ,  $ZnSe/HgS$ ,  $ZnSe/Ag_2S$ , які можуть бути використані для плівкових фоточутливих елементів.

#### Актуальність роботи та її зв'язок з держбюджетними темами

Завдяки поєднанню властивостей плівки цинк сульфїду ( $ZnS$ ) і цинк селенїду ( $ZnSe$ ) належать до групи напівпровідників типу, які є основною складовою частиною фоточутливих елементів електронних пристроїв, які базуються на гетеропереходах  $ZnS/CdS$ ,  $ZnSe/Ag_2S$ ,  $ZnS/Si$ . Це зумовлює пильний інтерес науковців до таких матеріалів з огляду на великі переваги їх застосування, при виготовленні світловипромінюючих діодів, оптичних детекторів, недорогих тонкоплівкових сонячних батарей та інших оптоелектронних пристроїв. Одним з кращих способів отримання плівок є хімічне осадження з водних розчинів. Цей метод добре підходить для виготовлення тонких плівок, бо є технологічно досить простим і дешевим. Синтез плівок  $ZnS$  і  $ZnSe$  методом хімічного осадження дозволяє контролювати багато параметрів, а саме: концентрацію цинк-вмісної солі, халькогенізуючого та комплексоутворюючого реагента, а також температуру і час осадження. Отримані цим способом плівки повністю відповідають вимогам для застосування у фоточутливих елементах. Тому дослідження цих фізико-хімічних властивостей, які зумовлюють високу якість матеріалу є важливим і *актуальним* науковим завданням.

Покращання і встановлення оптимальних умов синтезу тонких плівок цинк сульфїду та цинк селенїду з водних розчинів, створення на їхній основі твердих розчинів  $Cd_xZn_{1-x}S$  і  $ZnS_xSe_{1-x}$  і структур з подвійних шарів  $ZnS/CdS$  базуються на визначенні морфології поверхні, товщини, оптичних і структурних параметрах отриманих покриттів, використанні напівпровідникових підкладок, а також, на сучасному квантово-хімічному моделюванні реакцій синтезу плівок  $ZnS$  і  $ZnSe$  та порівнянні їх з експериментальними даними для загальної картини хімічного процесу.

Тому, розроблення наукових основ синтезу суцільних напівпровідникових плівок ZnS і ZnSe простим і відтворюваним методом, який повинен задовольняти економічні та екологічні аспекти виробництва і забезпечувати високу якість матеріалу є важливим і *актуальним* як у фундаментальному, так і практичному аспектах.

Актуальність представленої дисертації підтверджується також тим, що вона пов'язана з науковим напрямом кафедри аналітичної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету «Львівська політехніка» - "Синтез та аналіз нових речовин і матеріалів" (номер державної реєстрації 0113U005264) і координувалася Науковою радою НАН України з проблеми "Неорганічна хімія". Частина досліджень дисертаційної роботи виконана в межах гранту НАТО № 984687 "New Phytotechnology for Cleaning Contaminated Military Sites".

Автор чітко сформулював *мету роботи*:

- вивчити оптимальні умови хімічного осадження напівпровідникових плівок ZnS і ZnSe; синтезувати та дослідити структурні, оптичні та морфологічні параметри одержаних твердих розчинів;
- отримати плівкові тверді розчини  $Cd_xZn_{1-x}S$  і  $ZnS_xSe_{1-x}$  та структури на основі тонких плівок ZnS і ZnSe на напівпровідникових підкладках;
- провести квантово-хімічне моделювання реакцій синтезу плівок ZnS і ZnSe, а також окреслив *низку завдань*, які необхідно було розв'язати для досягнення поставленої мети.

### Короткий аналіз дисертації

Дисертація складається зі вступу, загальної (розділи 1, 2) та змістовної (розділи 3 - 5) частин, висновків та списку використаних літературних джерел (136 найменувань). Зміст роботи викладено на 129 сторінках друкованого тексту з дотриманням правил оформлення дисертаційних робіт відповідно ДСТУ 3008-95 «Документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення». Робота містить 89 рисунків, 29 таблиць. Загальний обсяг дисертації 146 сторінок.

У „Вступі” (с. 6 – 10) розкрито актуальність вибраної тематики, показано її зв'язок з науковими програмами, планами та темами, сформульовано мету та задачі дослідження, подано відомості про об'єкт, предмет та методи досліджень, сформульовані наукова новизна та практичне значення одержаних результатів, показані особистий внесок здобувача, апробація роботи, відомості про публікації.

Розділ 1 „Структура, властивості, способи отримання тонких плівок ZnS і ZnSe” (с. 12 – 27) присвячений оцінці стану проблем, до яких дисертаційна робота має безпосереднє відношення, а саме: проведено огляд літературних джерел, в яких описують відомі способи одержання тонких плівок

цинк сульфїду та цинк селенїду. Проаналїзовано і подано діаграми стану подвійних систем Zn–S і Zn–Se та наведено кристалографїчні характеристики сполук, які в них утворюються. Проведено опис фоточутливих структур на основі тонких плївок ZnS і ZnSe, наведено огляд їхніх специфічних фізичних властивостей, показано перспективи їхнього практичного використання в побуті та техніці.

У Розділі 2 „Матеріали, синтез і методи досліджень плївок ZnS і ZnSe” (с. 28 – 39) наведено методики синтезу та дослідження фізичних властивостей тонких напівпровідникових плївок ZnS та ZnSe. Описано проведення рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів. Наведено методику одержання оптичних спектрів поглинання-пропускання плївок ZnS і ZnSe за допомогою спектрофотометра Lambda 25 (Perkin-Elmer). Представлено методику досліджування морфології поверхні та елементного складу плївок за допомогою скануючого растрового електронного мікроскопа PEM-106И (Selmi) із системою мікроаналїзу та атомно-силового скануючого зондового мікроскопа (АСМ) Solver P47 PRO (NT-MDT). Аналітична частина представлена методом інверсійної вольтамперометрії (аналїзатори АКВ-07 МК і Та-Lab). Наведено особливості квантово-хімічних розрахунків, здійснених з використанням пакета програм „MOPAC 2012” (метод PM7).

Як результат:

- обґрунтовано вибір важливої тематики дослідження;
- використання комплексу хімічних та фізико-хімічних методів, які дозволяють всебічно охарактеризувати об’єкт та предмет досліджень.

Розділ 3 „Оптимізація параметрів синтезу плївок” (с. 42 – 57) присвячений представленню результатів експерименту по встановленню впливу природи комплексоутворюючого реагента на структурні, оптичні і морфологічні властивості плївок. В ньому відображено кінетичні закономірності процесу осадження плївок цинк сульфїду та цинк селенїду. На основі отриманих експериментальних результатів показано:

- встановлений, за допомогою рентгенофазового аналізу, фазовий склад синтезованих зразків та кристалографїчні характеристики сполук в отриманих плївках;
- одержані спектральні залежності поглинання плївок ZnS та ZnSe отриманих різними шляхами дали можливість визначити ширину забороненої зони;
- морфологічні властивості, які показують характер поверхні плївок ZnS та ZnSe, одержаних з різними концентраціями комплексоутворюючих реагентів;
- залежність зміни товщини плївок ZnS від тривалості осадження і концентрації комплексоутворюючого реагента;
- зміну концентрації вихідного комплексоутворюючого реагента, який по-різному впливає на масу цинку в осаджених плївках ZnS і ZnSe;
- дослідження кінетики синтезу, які дали можливість визначення активаційних параметрів осадження плївок цинк сульфїду і цинк селенїду.

На основі експериментальних результатів побудовано кінетичні криві реакцій синтезу плівок ZnS і ZnSe з різними комплексоутворюючими реагентами при різних температурах. Аналізом кінетичних кривих, за допомогою рівняння Арреніуса отримано ефективні енергії активації.

Розділ 4 „Тверді розчини та структури на основі тонких плівок цинк сульфідів і цинк селенідів” (с. 68 – 106) присвячений результатам досліджень фазового складу, оптичних і морфологічних властивостей плівок на основі твердих розчинів  $Cd_xZn_{1-x}S$  і  $ZnS_xSe_{1-x}$  та композиційних структур ZnS/CdS, ZnS/HgS, ZnS/CuS, ZnS/Ag<sub>2</sub>S, ZnS/ZnO, ZnS/Si, ZnSe/ZnS, ZnSe/CdS, ZnSe/HgS, ZnSe/Ag<sub>2</sub>S напівпровідникових плівок цинк сульфідів та цинк селенідів, отриманих хімічним осадженням за оптимальних умов. В розділі представлено результати по дослідженню спектрів оптичного пропускання, на яких виявлено наявність одного стрибка світлопропускання для  $Cd_xZn_{1-x}S$  і  $ZnS_xSe_{1-x}$ . Для структур, які складаються з подвійних шарів, встановлена наявність двох стрибків на спектрах, що відповідають двом сполукам, з яких складається одержана плівка. Представлені аналізи морфології поверхонь плівок твердих розчинів та подвійних структур.

Розділ 5 „Моделювання перебігу реакцій синтезу плівок ZnS і ZnSe” (с. 107 – 127) присвячений квантово-хімічному моделюванню перебігу реакцій синтезу плівок ZnS і ZnSe. Детально представлені:

- модельовані стадії реакції осадження плівок цинк сульфідів і енергетична діаграма стадій з використанням тринатрій цитрату;
- модельовані стадії реакції осадження плівок цинк сульфідів і енергетична діаграма стадій з використанням натрій гідроксиду;
- модельовані стадії реакції осадження плівок цинк сульфідів і енергетична діаграма стадій з використанням  $NH_4OH/N_2H_4 \cdot H_2O$ ;
- модельовані стадії реакції осадження плівок цинк селенідів і енергетична діаграма стадій з використанням натрій гідроксиду.

На основі представлених результатів моделювань представлений механізм синтезу і росту плівок ZnS і ZnSe, який складається з двох основних стадій - утворення зародків з кінцевого продукту та ріст плівок.

У „Висновках” (с. 128 – 129) подано узагальнені результати, отримані здобувачем при виконанні роботи.

„Список використаних джерел” містить 136 посилань, з яких майже 90% вийшли з друку після 2000 р.

У ході виконання роботи здобувачем було одержано низку важливих результатів, які характеризують її наукову новизну та практичне значення. Зокрема, головними теоретичними і практичними доробками, як на думку опонента, є такі:

- Створено плівки на основі твердих розчинів  $Cd_xZn_{1-x}S$  і  $ZnS_xSe_{1-x}$  та двошарові структури ZnS/CdS, ZnS/HgS, ZnS/CuS, ZnS/Ag<sub>2</sub>S, ZnS/ZnO,

ZnS/Si, ZnSe/ZnS, ZnSe/CdS, ZnSe/HgS, ZnSe/Ag<sub>2</sub>S на основі хімічно осаджених плівок цинк сульфїду та цинк селенїду.

- Вперше використано метод інверсійної вольтамперометрії для визначення маси цинку у тонких плівках цинк сульфїду і цинк селенїду. В результаті комплексних досліджень кількісного складу вихідного робочого розчину, температури і часу встановлено оптимальні умови синтезу тонких плівок ZnS.
- Визначено ефективні енергії активації процесів хімічного осадження плівок ZnS і ZnSe з використанням різних комплексоутворюючих реагентів.
- Вперше проведено квантово-хімічне моделювання проміжних стадій реакцій синтезу тонких плівок ZnS і ZnSe. Показано вплив природи комплексоутворюючого реагента на хімізм процесу.
- Синтезовані за оптимальних умов покриття ZnS і ZnSe є однорідними напівпровідниками, повністю відповідають вимогам до застосування у фоточутливих елементах і можуть стати основою для масового виробництва безкадмієвих сонячних батарей.

Не викликає сумнівів також *практичне значення* поданої роботи. Зокрема, вдосконалено метод хімічного осадження для синтезу тонких плівок цинк сульфїду та цинк селенїду з водного розчину цинк-вмісної солі. Виготовлено плівкові тверді розчини Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S і ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> та структури ZnS/CdS, ZnS/HgS, ZnS/CuS, ZnS/Ag<sub>2</sub>S, ZnS/ZnO, ZnS/Si, ZnSe/ZnS, ZnSe/CdS, ZnSe/HgS, ZnSe/Ag<sub>2</sub>S на основі напівпровідникових плівок цинк сульфїду та цинк селенїду, отриманих хімічним осадженням. Показано, що використання хімічного осадження спрощує процес виготовлення фоточутливих структур і може стати основою для їхнього масового виробництва.

#### Ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків, сформульованих у дисертації

Наукові положення, висновки та рекомендації роботи достатньою мірою обґрунтовані, оскільки базуються на аналізі сучасних та загальноновизнаних положеннях неорганічної хімії. Обґрунтованість отриманих теоретичних та практичних результатів дисертації також базується на коректному використанні сучасних методів досліджень. Достовірність результатів підтверджується також і тим, що методики отримання матеріалів, що досліджувалися, повністю узгоджуються з загальноновизнаними засадами та концепціями.

#### Повнота висвітлення основних результатів у фахових виданнях

*Список авторських публікацій за темою дисертації* містить 20 позицій, з яких 6 статей у фахових вітчизняних та індексованих в зарубіжних наукометричних базах журналів, 1 статтю в іншому виданні України та тези 12 доповідей на конференціях різного рівня, отримано 1 деклараційний патент України. Аналіз опублікованих статей і тез доповідей свідчить про достатню апробацію всіх матеріалів поданої дисертаційної роботи.

Автореферат адекватно відображає зміст роботи, містить усі необхідні пункти стислого опису дисертації. Наводиться достатньо детальний опис результатів дослідження. Висновки в дисертації та авторефераті *тотожні*.

Ознайомлення з дисертаційною роботою дає мені підстави стверджувати, що чітке формулювання дисертантом мети роботи, використання взаємодоповнюючих фізико-хімічних методів дослідження в поєднанні з квантово-хімічними розрахунками, а також всебічний аналіз літератури та отриманих експериментальних і теоретичних результатів дали змогу здобувачу успішно розв'язати поставлені завдання досліджень та сформулювати *обґрунтовані висновки*, що свідчить про *завершеність* дисертаційної роботи, а також про *повноту та достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій* матеріалів дисертації.

#### Зауваження, запитання та побажання щодо дисертації

1. На стор. 31-32 методики експерименту є посилання і короткий опис методу Рітвельда, а також посилання на програму FullProf. Але в тексті дисертації немає ні одного розрахунку, за участю цієї програми. Немає також списку сполук, або твердих розчинів, для яких проводилось уточнення методом Рітвельда.
2. Всі рентгенівські дифрактограми характеризуються дуже широкими піками рентгенівських рефлексів, а деякі близькі за своєю формою до дифрактограм від аморфних зразків. Але для зразків не пораховано середній розмір часток (областей когерентного розсіювання), який в подібних роботах є важливою характеристикою матеріалу.
3. Не висвітлено можливу примусову орієнтацію зерен ZnS та ZnSe на підкладках. Представлені дифрактограми не містять ознак примусової орієнтації, на відміну від більшості літературних даних.
4. Деякі літературні джерела, в яких описані подібні хімічні процеси не відображені в літературному огляді.

Вказані зауваження не знижують загальну високу оцінку роботи, яка є *цілісним та завершеним науковим дослідженням*.

#### Загальна оцінка дисертаційної роботи

На основі сказаного щодо дисертаційної роботи можна зробити такі висновки:

1. За актуальністю обраної теми, обсягом, достовірністю та рівнем апробації отриманих експериментальних результатів, науковою новизною, обґрунтованістю висновків, практичною цінністю дисертація *відповідає вимогам пп. 9, 11 та 12* «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року за № 567 щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук.

2. Кількість та якість публікацій, опублікованих за результатами дисертаційної роботи, відповідає вимогам МОН.
3. Дисертаційна робота відповідає Паспорту спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія за такими пунктами:
  - наукові основи синтезу неорганічних сполук, включаючи координаційні;
  - закономірності термодинаміки, кінетики та механізмів неорганічних реакцій. Рівноваги у розчинах та розплавах;
  - розробка наукових основ хімічних процесів одержання неорганічних сполук з комплексом різнофункціональних властивостей: оптичних матеріалів.
4. Здобувач – Созанський Мартин Андрійович заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

10 січня 2017 року

Провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії  
Львівського національного університету імені Івана Франка,  
кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник

 Л.Г. Аксельруд

Підпис Аксельруда Л.Г. засвідчую.

Вчений секретар

Львівського національного університету імені Івана Франка.

Доцент О.С. Грабовецька

