

Голові разової спеціалізованої вченої ради
доктору фізико-математичних наук, завідувачу
лабораторії фізики конструкційних матеріалів
Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН
України Владиславу ШИВАНЮКУ

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Заїки Володимира Володимировича

на тему «Синтез та фізичні властивості модифікованих тонких плівок та композитів на основі ZnO та кальцієвого апатиту», представлену на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Перехід до зеленої енергетики знижує залежність від викопного палива та імпорту енергоресурсів та сприяє зменшенню викидів парникових газів. Перехід до альтернативної енергетики із застосуванням екологічно безпечних матеріалів є **важливим та актуальним питанням**. У дисертаційній роботі В.В. Заїки було досліджено матеріал для електронного транспортного шару сонячних елементів. Тому результати даної дисертаційної роботи слугують суттєвим внеском у розвиток альтернативної енергетики в Україні.

У дисертації досліджено вплив допування алюмінієм та галієм на фізичні властивості тонких плівок ZnO. Також були отримані та досліджені композитні плівки на основі ZnO та кальцієвого апатиту, які можуть застосовуватися як електронний транспортний шар у сонячних елементах та сприяти зменшенню рекомбінації екситонів на межі інтерфейсу, що, у свою чергу, може підвищити коефіцієнт корисної дії сонячних елементів. Загалом, отримані в роботі матеріали є цікавими як з фундаментальної, так і з прикладної точки зору.

Обґрунтованість наукових результатів, отриманих у дисертаційній роботі, та їхня **достовірність** досягаються завдяки використанню

високочутливих експериментальних методів дослідження, а також застосуванню комплексу незалежних експериментальних і теоретичних підходів, результати яких добре узгоджуються між собою.

В дисертаційній роботі були отримані наступні нові результати.

1. Встановлено, що морфологічні особливості плівок ZnO значною мірою залежать від кількості домішкового елементу та густини потоку частинок під час осадження плівок.
2. Для плівок ZnO, допованих алюмінієм, галієм і вісмутом, спостерігається стовпчастий ріст, який вказує на значну текстурованість, що свідчить про формування морфологічних особливостей ще на етапі нуклеації. Крім того, методом високовакуумної зондової тунельної мікроскопії було виявлено, що нанозерна на поверхні плівок складаються з дрібніших утворень розміром 4-6 нм.
3. Допування атомами алюмінію та галію не призводить до зміни енергетичного балансу поблизу атомів цинку. Це підтверджується незмінністю енергії зв'язку внутрішніх електронних рівнів Zn $2p_{3/2}$ та Zn $2p_{1/2}$, а також збереженням величини їх спин-орбітального розщеплення.
4. Допування алюмінієм та галієм викликає зсув рівня Фермі зі стелі валентної зони в зону провідності (ефект Бурштейна-Мосса). Крім того, після допування спостерігається поява додаткових електронних станів у валентній зоні, зумовлених електронними рівнями O $2p$ та Zn $3d$, в діапазоні -5,0 еВ.
5. Встановлено, що в плівках ZnO, модифікованих вісмутом, останній перебуває у двох хімічних станах: металевому та у фазі оксиду вісмуту (Bi_2O_3). При досягненні концентрації вісмуту 6.0 ат. % він переважно знаходиться в стані, близькому до Bi_2O_3 .

Представлені в дисертаційній роботі експериментальні результати були отримані з використанням сучасних методів та обладнання, що підтверджує високий рівень отриманих даних. У дисертаційній роботі здобувач професійно

застосовує набуті знання та практичні навички, демонструючи високий рівень компетентності. Отримані результати узгоджуються між собою і повністю відповідають поставленим цілям та задачам роботи.

Отримані в дисертаційній роботі результати мають важливе значення як з фундаментальної, так і з прикладної точки зору. Зокрема, був розроблений метод отримання тонких плівок ZnO із використанням мішені з пресованих порошків. Результати досліджень можуть бути застосовані для виготовлення матеріалів, які використовуються як захисні покриття від ультрафіолетового випромінювання, що потребують високої прозорості у видимому діапазоні спектру, а також як прозорі провідні електроди.

Наукові результати роботи повною мірою представлені у 5 наукових публікаціях, зокрема в одній статті в закордонному науковому виданні та трьох статтях, індексованих у міжнародній наукометричній базі даних Scopus, які відносяться до четвертого квартилю (Q4). Також наукові результати були презентовані на 7 міжнародних наукових конференціях.

Оцінюючи зміст і результати, отримані в дисертаційній роботі, варто відзначити її **завершеність та дотримання автором принципів академічної доброчесності**. За цілями та змістом дисертація В.В. Заїки цілком відповідає спеціальності 105 – «Прикладна фізика та наноматеріали». Це завершена наукова праця, у якій висвітлено основні результати дослідження впливу допування алюмінієм і галієм на електронну будову, морфологічні та оптичні властивості тонких плівок ZnO. Також у роботі описано фізичні властивості композитних плівок ZnO з вісмутом або гідроксоапатитом кальцію. Загалом, ця робота робить значний внесок у розвиток зеленої енергетики в Україні, що є важливим для майбутньої енергетичної стабільності держави. Дисертаційна робота В.В. Заїки є **оригінальною науковою працею, не містить елементів плагіату, фальсифікацій або фабрикацій**, а всі використані в роботі результати інших авторів належно цитуються з посиланням на першоджерела.

Дисертаційна робота написана українською мовою, стиль викладення є логічним та послідовним. Використана термінологія є загальноприйнятою та

загальноновживаною. Оформлення дисертації загалом виконано відповідно до вимог наказу Міністерства освіти і науки України № 40 від 12 січня 2017 року «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації». Структура роботи є зручною для сприйняття, а розділи сформовані відповідно до поставленої мети та завдань дослідження.

Матеріали дисертаційного дослідження викладено на 161 сторінці з використанням 148 літературних джерел. Структура дисертації наступна: анотація, зміст, вступ, чотири розділи, висновки, перелік умовних позначень і список літератури.

У вступі коротко наведені, мету, завдання, об'єкт та предмет досліджень, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

Перший розділ являє собою огляд літератури, в якому описано структуру, електронну будову, методи синтезу, потенційні застосування та фізичні властивості тонких плівок ZnO. Проведений аналіз літературних даних показав, що вплив допування алюмінієм на електронну будову плівок ZnO є недостатньо дослідженим, а також наведені дані демонструють важливість пошуку композитів на основі ZnO з новими фізичними властивостями.

У *другому розділі* наведені методи, за допомогою яких проводились дослідження, а також описано метод синтезу плівок ZnO. Це, зокрема, рентгенівська дифракція, сканувальна тунельна мікроскопія, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія та інші.

Третій розділ присвячений дослідженню недопованих плівок ZnO, а також плівок допованих алюмінієм і галієм. Проведені експерименти показали, що після допування як алюмінієм, так і галієм зростає оптична прозорість плівок у всьому видимому діапазоні світла, тоді як зі збільшенням потоку частинок, шляхом зміни потужності магнетронного осадження, оптична прозорість зменшується. Допування алюмінієм і галієм дозволяє змінювати значення ширини забороненої зони.

Четвертий розділ присвячено пошуку перспективних композитів на основі ZnO. Зокрема, було показано, що композити на основі ZnO з гідроксоапатитом кальцію мають досить гладку поверхню з невеликими параметрами шорсткості, що не перевищують 7 нм. Вперше показано, що у даному композиті, який містить ZnO та гідроксоапатит кальцію у співвідношенні 3:1 зберігається електропровідність. Для композитних плівок ZnO з вісмутом характерне зменшення ширини забороненої зони та оптичного пропускання. Також було встановлено, що вісмут у композитних плівках знаходиться у двох хімічних станах: металевому та у фазі оксиду вісмуту. При досягненні концентрації вісмуту 6 ат. % весь вісмут знаходиться у фазі оксиду вісмуту.

Дискусійні положення та зауваження щодо оформлення та змісту дисертації.

1. У дисертаційній роботі представлено результати лише двох рентгеноструктурних досліджень, на одному з яких продемонстровано текстурованість отриманих плівок, проте не встановлено, як змінюється текстурованість досліджуваного зразка в залежності від кількості допованого елементу.
2. У четвертому розділі дисертації описано процес синтезу композитів $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$. На мою думку, було б доцільно перенести цю інформацію до другого розділу.
3. На рис. 3.19 наведені результати досліджень РФС-спектрів внутрішніх Zn 2p- і O 1-електронів для вихідних і допованих алюмінієм плівок ZnO, але немає жодних даних стосовно РФС-спектрів внутрішніх Al 2p(2s)-електронів. Це зумовлено малим процентним вмістом алюмінію у досліджуваних зразках?
4. На стор. 88, автор стверджує, що «Однак, з зображень валентної зони легко помітити зменшення інтенсивності у спектрі з 2.0 до 5.0 еВ, яке частково пояснюється зменшенням кількості кисню після доповання алюмінієм.» У дисертаційній роботі варто було б навести

інформацію про методику нормування РФС-спектрів валентної зони, щоб робити висновок стосовно зміни їх інтенсивностей.

5. На мій погляд, деякі результати, що ґрунтуються на РФС-даних, варто було б верифікувати результатами рентгеноструктурного аналізу. Зокрема, на стор. 129, стверджується, що «З РФС аналізу було встановлено, що для зразку BZO(ваг. 20% Bi) весь вісмут знаходиться у фазі Bi_2O_3 або дуже близькому до цього субоксиду.» Наявність такої фази і її процентний вміст, судячи з 20 ваг.% Bi, можна легко виявити за допомогою рентгеноструктурного аналізу.
6. Хоча робота є переважно експериментальною, для деяких даних відсутня точність вимірювання різних параметрів (наприклад, таблиця 3.6 (стор. 110), таблиця 4.2 (с. 122)).
7. У тексті дисертації зустрічаються орфографічні та стилістичні помилки, а також невдалі вирази. Наприклад, «Модифікація тонких плівок ZnO за рахунок допування різними хімічними елементами дозволяє модифікувати їх електрону будову...» (стор. 30), «Середній пік відноситься до іонів O^{2-} в регіонах з дефіцитом кисню в матриці ZnO [35],» (стор. 31), «Електронна пушка» (стор. 49), тощо.

Загалом, дисертація справляє позитивне враження, а зазначені зауваження подано з метою підвищення рівня майбутніх досліджень і не стосуються її новизни, наукового та практичного значення.

Загальні висновки щодо дисертаційної роботи

Враховуючи все вищезазначене, вважаю, що дисертаційна робота «Синтез та фізичні властивості модифікованих тонких плівок та композитів на основі ZnO та кальцієвого апатиту» є актуальною та завершеною науковою працею, яка містить нові достовірні результати та виконана на високому науковому рівні. Також дисертація повністю відповідає вимогам наказу Міністерства освіти і науки України № 40 від 12 січня 2017 року «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та вимогам «Порядку

присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 44 від 12 січня 2022 р. На моє переконання, автор роботи, Заїка Володимир Володимирович, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Офіційний опонент:

Завідувач відділу спектроскопії
новітніх матеріалів
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України
д.ф.-м.н., с.н.с.

Олег ХИЖУН

Підпис зав. від., д.ф.-м.н., с.н.с. О.Ю. Хижун засвідчую:

Учений секретар ІПМ НАН України
к.ф.-м.н., ст.досл.



Денис МИРОНЮК