

РЕЦЕНЗІЯ

рецензента, д. ф.-м. н., професора Зубарева Є.М.

на дисертаційну роботу Хрипунової Ірини Василівни

«ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ І ФОТОЧУТЛИВІ ПРИЛАДОВІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ШАРІВ НЕЛЕГОВАНОГО І ЛЕГОВАНОГО ІНДІЄМ ОКСИДУ ЦИНКУ І ЇХ НАНОКОМПЗИТИВ»

подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії

за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали

1. Актуальність теми та зв'язок з науковими планами і програмами

Актуальність даного дисертаційного дослідження полягає в створенні нових радіаційно-стійких і механічно стабільних фоточутливих функціональних матеріалів і приладових структур гнучкої оптоелектроніки і термоелектрики із використанням недорогих і придатних для масового виробництва гідрохімічних методів виготовлення наноструктурованих шарів оксиду цинку нелегованого (ZnO) і легovanого індієм (ZnO:In) і їх композитів із біополімером наноцелюлозою та наночастинками срібла на поверхні твердих і гнучких плівкових підкладок та тканин.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертацію виконано відповідно до наукової програми 105 «Прикладна фізика та наноматеріали», яка була впроваджена на кафедрі мікро- та наноелектроніки Навчально-наукового інституту комп'ютерного моделювання, прикладної фізики та математики НТУ «ХПІ». Основні результати отримано під час виконання планової держбюджетної теми «Фізичні основи створення металевих матеріалів та напівпровідникових приладових структур для ядерної, термоядерної та позаатмосферної геліоенергетики» (номер державної реєстрації 0118U002049, строк виконання 01.01.2018 – 31.12.2020) і проекту конкурсу «Підтримка досліджень провідних та молодих учених», який рекомендовано до реалізації за рахунок грантової підтримки Національного фонду досліджень

України «Розробка експериментального зразка носимого тонкоплівкового термоелектричного генератора з наноструктурованими напівпровідниковими шарами p-CuI і n-ZnO на тканевій і полімерній гнучких основах» (номер державної реєстрації 0120U105127, строк виконання 02.11.20 – 15.12.21). У наведених вище науково-дослідних роботах автор дисертації брала участь як виконавець.

3. Аналіз змісту дисертації. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації

Робота Хрипунової І. В. є завершеною науковою роботою, містить дві анотації – українською та англійською мовами, вступ, п'ять розділів, висновки, список літератури і додатки.

Об'єктом дослідження є термоелектричні і фоточутливі приладові структури на основі виготовлених гідрохімічними методами наноструктурованих шарів нелегованого і легovanого індієм оксиду цинку на твердих і гнучких підкладках і їх нанокompозитів із наночастинками срібла і біополімером наноцелюлозою.

В дисертації вирішено комплекс завдань фундаментального і прикладного характеру. Розроблено фізико-технологічні основи виготовлення гідрохімічними методами наноструктурованих плівкових шарів легovanого індієм і нелегованого оксиду цинку на твердих і гнучких підкладках та на поверхні тканин і створення їх композитів із наночастинками срібла і біополімером наноцелюлозою. Досліджено кристалічну структуру плівкових шарів ZnO і ZnO:In та нанокompозитів на їх основі методом рентген-дифрактометричного аналізу. Визначено морфологію поверхні і хімічний склад функціональних шарів приладових структур на основі ZnO і ZnO:In та їх нанокompозитів методами скануючої електронної мікроскопії в режимах вторинних і зворотно відбитих електронів та рентгенівського флуоресцентного мікроаналізу і енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Досліджено оптичні, електричні та термоелектричні властивості ZnO і ZnO:In і їх

нанокompозитів. Визначено стійкість виготовлених гідрохімічними методами плівкових шарів ZnO і ZnO:In до впливу обробки водневою плазмою тліючого розряду, високих доз опромінення електронним пучком і опромінення жорстким ультрафіолетом. На основі виготовлених гідрохімічними методами плівок ZnO і ZnO:In створено ефективні гнучкі покриття для захисту від сонячного ультрафіолету в наземних умовах. Виготовлено стабільні в експлуатації чутливі до ультрафіолетового опромінення супергідрофобні тканини з покриттям із наноструктурованих шарів ZnO:In. Розроблено приладові структури для гнучких широкополосних фотодетекторів фоторезистивного типу на основі наноструктурованих шарів ZnO, ZnO:In та їх композитів із наночастинками срібла і біополімером наноцелюлозою. Проведено оцінку їх ампер-ватної чутливості, зовнішньої квантової ефективності і специфічної детективності в спектральній області від ультрафіолетового до видимого і ближнього інфрачервоного діапазонів випромінювання. Розроблено приладові структури для малопотужних гнучких термоелектричних елементів і модулів планарного типу на основі наноструктурованих плівок ZnO і ZnO:In, досліджено і оптимізовано їх вихідні параметри.

Висновки, які сформульовано в роботі, узагальнюють і підсумовують результати дослідження згідно завданням дисертації. В цілому, висновки відповідають вимогам, які висуваються до результатів дисертаційного дослідження на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Список літератури містить 183 сучасних, переважно періодичних джерел і відображає опрацювання автором значної кількості наукових робіт світового рівня за тематикою дисертації.

Додатки містять Акт передачі та використання науково-технічних результатів дисертаційного дослідження шляхом впровадження у технологічний процес Товариством з обмеженою відповідальністю

«МИНЕНЕРГОКОМ» (м. Харків).

4. Наукова новизна одержаних результатів

Розроблено гідрохімічні методи виготовлення наноструктурованих плівок ZnO і ZnO:In із високою стійкістю до впливу обробки водневою плазмою тліючого розряду, високих доз опромінення електронним пучком і жорсткого ультрафіолетового опромінення.

Визначено етапи технологічного процесу, які забезпечують оптимальні термоелектричні властивості наноструктурованих плівок ZnO і ZnO:In на поліімідних підкладках: очищення поліімідних підкладок в ультразвуковій ванні, нанесення зародкових шарів ZnO гідрохімічним методом занурення у розчин, осадження плівок ZnO або ZnO:In методом послідовної адсорбції і реакції іонних шарів SILAR, відпал у вакуумі при 300°C.

Досліджено вплив обробок жорстким ультрафіолетовим опроміненням, водневою плазмою тліючого розряду, високими дозами опромінення електронним пучком та відпалами у вакуумі на точкові дефекти і їх комплекси в кристалічній решітці виготовлених гідрохімічними методами наноструктурованих плівок ZnO і ZnO:In.

Показано, що виготовлені гідрохімічними методами на поверхні поліестерової тканини наноструктуровані плівки ZnO:In після вакуумного відпалу при 200°C мають супергідрофобну поверхню, про що свідчать характерні для стану змочування Кассі-Бакстера контактний кут 160° і гістерезис змочування 10°. Під впливом ультрафіолетового опромінювання цей супергідрофобний текстиль зворотно перетворюється на гідрофобний.

Досліджено вплив вакансій кисню V_O , які виникають внаслідок вакуумних відпалів в наноструктурах ZnO і ZnO:In, на фоточутливість відносно світла ультрафіолетового, видимого і ближнього інфрачервоного діапазонів.

Досліджено вплив локалізованого поверхневого плазмонного резонансу та подвійних бар'єрів Шотткі на межі Ag-ZnO на фоточутливість виготовлених гідрохімічними методами гнучких приладових структур для фотодетекторів фоторезистивного типу відносно світла ультрафіолетового, видимого і ближнього інфрачервоного діапазонів.

5. Достовірність отриманих результатів та висновків

Достовірність отриманих результатів забезпечена поставленими метою та завданнями, комплексним підходом до вивчення визначених об'єктів, а також використанням сучасних експериментальних і аналітичних методів дослідження. Наноструктуровані плівки легованого індієм і нелегованого оксиду цинку на твердих і гнучких підкладках та їх композити із наночастинками срібла і біополімером наноцелюлозою виготовлено гідрохімічними методами. Кристалічну структуру плівкових шарів ZnO і ZnO:In та їх нанокompозитів досліджено методом рентген-дифрактометричного аналізу. Морфологію поверхні і хімічний склад наноструктурованих шарів ZnO і ZnO:In та їх нанокompозитів досліджено методами скануючої електронної мікроскопії в режимах вторинних і зворотно відбитих електронів та рентгенівського флуоресцентного мікроаналізу і енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Оптичні властивості плівкових шарів ZnO, ZnO:In, їх нанокompозитів, а також приладових структур на їх основі досліджено за допомогою спектрофотометричного аналізу. Для створення приладових структур гнучких широкополосних фотодетекторів і планарних гнучких термоелектричних елементів і модулів методом вакуумного термічного випаровування створено тонкоплівкові омичні контакти до плівок ZnO, ZnO:In і нанокompозитів на їх основі. Електричні властивості функціональних шарів приладових структур визначено методом термозонду, їх термоелектричні властивості досліджено шляхом створення термоелектричної напруги. Вихідні параметри приладових

структур гнучких широкополосних фотодетекторів оцінено за параметрами їх фотовідгуків у реальному часі. Для визначення вихідних параметрів приладових структур планарних гнучких термоелектричних елементів і модулів на основі ZnO і ZnO:In застосовано навантажувальні вольт-амперні характеристики.

6. Практична цінність одержаних результатів та рекомендації щодо їх подальшого використання

Створено гнучкі покриття для захисту від сонячного ультрафіолету в наземних умовах на основі виготовлених гідрохімічними методами тонких наноструктурованих плівок ZnO і ZnO:In на гнучких дешевих поліетилентерефталатних підкладках, які відповідають категорії «відмінно» (50+) міжнародного стандарту ISO 2443:2012(E) «Визначення фотозахисту сонцезахисного покриття UVA in vitro».

Виготовлено стабільний в експлуатації супергідрофобний текстиль на основі поліестерової тканини з покриттям із наноструктурованих шарів ZnO:In, який не втрачає своїх водовідштовхувальних властивостей після прання та/або опромінення ультрафіолетом сонячного світла.

Створено ефективні гнучкі фоточутливі приладові структури на основі наноструктурованих плівок ZnO і ZnO:In на поліімідних підкладках, а також на основі тонкоплівкового нанокompозиту з наноцелюлозною матрицею та наповнювачем ZnO:In, що є перспективним для використання в новій конструкції біосумісного гнучкого широкосмугового фотодетектора, в якому наноцелюлозна матриця не тільки захищає функціональний напівпровідник ZnO:In від механічних пошкоджень і атмосферного впливу, але також підвищує монохроматичну ампер-ватну чутливість, зовнішню квантову ефективність і специфічну детективність гнучкого широкополосного фотодетектора фоторезистивного типу до рівня кращих сучасних зразків.

Створено гнучкі фоточутливі приладові структури для фотодетекторів фоторезистивного типу із підвищеною ефективністю на

основі виготовлених гідрохімічними методами на поліімідних підкладках наноструктурованих плівок оксиду цинку ZnO/PI і нанокompозиту із наночастинками срібла ZnO_Ag/PI, в якому завдяки локалізованому поверхневому плазмонному резонансу та подвійним бар'єрам Шотткі на межі Ag-ZnO збільшено до рівня кращих сучасних зразків гнучких широкополосних фотодетекторів ампер-ватну чутливість, зовнішню квантову ефективність і специфічну детективність.

Створено гнучкі тонкоплівкові термоелектричні (TE) елементи планарного типу на основі відпалених у вакуумі при 300°C наноструктурованих шарів ZnO і ZnO:In на поліімідних підкладках. Виготовлено функціональну приладову структуру гнучкого тонкоплівкового термоелектричного модуля планарного типу на основі наноструктурованого шару ZnO на поліімідній підкладці і показано переваги використання в ньому тонкоплівкових термопар із TE елементами n-типу ZnO/PI і металічними хромелевими TE елементами p-типу. Виготовлено гнучкі термоелектричні елементи планарного типу на основі наноструктурованих плівок ZnO і ZnO:In на поліімідних підкладках із тонкоплівковими омичними контактами, вихідні термоелектричні параметри яких відповідають сучасним мініатюрним та гнучким термоелектричним приладам, але мають значну перевагу у собівартості.

Практичні результати роботи захищено патентом України на корисну модель. Результати дисертації впроваджено у технологічний процес Товариством з обмеженою відповідальністю «МИНЕНЕРГОКОМ» (м. Харків), що підтверджено Актом передачі та використання науково-технічних результатів дисертаційного дослідження.

7. Оформлення дисертації, дотримання вимог академічної доброчесності та повнота викладення наукових положень та результатів в опублікованих працях

Дисертація виконана з дотриманням вимог академічної доброчесності, отримані результати дають підстави говорити про оригінальність роботи. У тексті містяться авторські ідеї і не виявлено використання ідей інших науковців без посилання на їх роботи.

Основні результати роботи було представлено та обговорено на шести міжнародних конференціях і опубліковано в 19 роботах, з яких 11 є статтями в наукових фахових виданнях, що входять до міжнародної науково-метричної бази Scopus, 7 робіт є матеріалами міжнародних конференцій.

8. Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи

1. Доцільним було б дослідження механічних властивостей наноструктурованих шарів нелегованого і легovanого індієм оксиду цинку, включно з метою оцінки можливості їх використання в гнучких тонкоплівкових п'єзоелектричних і трибоелектричних наноелектронних приладах, для яких оксид цинку вважається перспективним матеріалом.
2. В роботі відсутні дослідження змін кристалічної структури, фізичних властивостей і вихідних параметрів приладових термоелектричних і фоточутливих структур на основі наноструктурованих шарів нелегованого і легovanого індієм оксиду цинку і їх нанокомпозитів протягом їх тривалої експлуатації.
3. При аналізі ширини рентгенівських дифракційних ліній зразків за методиками Шерера та Вільямсона-Холла параметру **D** приписується розмір кристалічних зерен. Насправді, цей параметр відповідає розміру областей когерентного розсіяння (ОКР), який може бути суттєво менший ніж середній розмір зерен.
4. Не зовсім зрозуміло, яким чином визначалася усереднена товщина зразків з такою складною морфологією шарів ZnO та ZnO:I (наприклад, у випадку квіткоподібної мікроструктури, зображення якої представлено на рис.5.10).
5. Робота містить нечисленні стилістичні та граматичні помилки, які не заважають розумінню її змісту.

9. Висновки

Дисертаційна робота Хрипунової І.В. є завершеною науково-дослідною роботою, яка містить науково-обґрунтовані результати, має наукову новизну та перспективу для подальших досліджень. Тема дослідження відповідає галузі знань 10 – «Природничі науки» та спеціальності 105 – «Прикладна фізика та наноматеріали».

Отже, враховуючи актуальність теми, отримані наукові результати та практичну значущість вважаю, що дисертаційна робота Хрипунової Ірини Василівни «Термоелектричні і фоточутливі приладові структури на основі наноструктурованих шарів нелегованого і легованого індієм оксиду цинку і їх нанокомпозитів» відповідає вимогам 6, 7, 8, 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціальної вченої ради Закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» від 12.01.2022 р. № 44 та вимогам до оформлення дисертації МОН України від 12.01.2017 № 40, а сам автор, Хрипунова І. В., заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора філософії зі спеціальності 105 – «Прикладна фізика та наноматеріали».

Рецензент – професор кафедри фізики металів
та напівпровідників
Національного Технічного Університету
«Харківський Політехнічний Інститут»
доктор фізико-математичних наук, професор

Євгеній ЗУБАРЄВ

Підпис *проф. Євгенія Зубарєва*
ЗАСВІДЧУЮ:
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР
НАЦІОНАЛЬНОГО-ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"
"29" 03 2023 р.



ЗАЙЦЕВ Ю.І.