

ВІДЗИВ ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА
на дисертаційну роботу **Оленича Ігора Богдановича**
“Нерівноважні електронні процеси у наносистемах на основі кремнію”,
представлену на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.10 – фізики напівпровідників і діелектриків

Дисертаційна робота **Оленича Ігора Богдановича “Нерівноважні електронні процеси у наносистемах на основі кремнію”** присвячена вирішенню **актуальної проблеми** фізики напівпровідників та діелектриків, а саме встановленню закономірностей фото-, термо- та адсорбційно-стимульованих електронних процесів у неорганічних і органічно-неорганічних наносистемах типу кремній–діелектрик, кремній–напівпровідник, кремній–провідник для їх практичного використання у сенсориці та оптоелектроніці.

Актуальність дисертації визначається також її зв'язком з рядом бюджетних тем, серед яких слід відмітити ряд проектів Міністерства освіти і науки України, а саме: “Механізм взаємодії компонентів, електронні та транспортні процеси у гібридних наносистемах полімер-напівпровідник” (реєстраційний № 0109U002086); “Фізико-хімія гібриднихnanoструктур на основі спряжених полімерів, карбонових, магнітних нанокластерів та просторово-неоднорідних напівпровідників” (реєстраційний № 0112U001294); “Гібридні наносистеми на основі кон'югованих полімерів та неорганічних напівпровідників з оптоелектронними і сенсорними властивостями” (реєстраційний № 0115U003262); “Електронні процеси в кремнієвих структурах та створення недорогих сенсорів подвійного призначення на їх основі” (реєстраційний № 0116U001543); та ін.

Мета дисертації – встановлення основних закономірностей стимульованих електронних процесів (фото-, термо- та адсорбційно-індукованих) у наносистемах на основі кремнію, – досягнута в результаті застосування сучасних

- методів одержання кремнієвих наносистем (серед яких, фото-електрохімічне формування nanoструктур ПК, термічне окиснення, термічне осадження плівки SiO_x, електроосадження нанокластерів металів та оксиду цинку на поверхню ПК, електрополімеризація та повільне випаровування розчинів і суспензій), а також

- методів їх характеризації (методів атомно-силової мікроскопії та скануючої електронної мікроскопії; ІЧ Фур'є спектроскопії; оптико-люмінесцентних і еліпсометричних методів; методів дослідження газоадсорбційних процесів і фотовольтаїчного ефекту; термостимульованої провідності і деполяризації; імпедансної спектроскопія; а також чисельних методів моделювання).

Загальна оцінка роботи та аналіз найбільш вагомих результатів роботи.

Дисертація Оленича І.Б. є завершеною науковою роботою, яка містить нові, науково обґрунтовані результати цілеспрямованих і комплексних досліджень, викладені на 339 сторінках тексту (в т.ч. 146 рисунків та 10 таблиць) в 7 розділах.

Перший розділ дисертації “ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОННИХ ПРОЦЕСІВ У НАПІВПРОВІДНИКОВИХ НАНОСТРУКТУРАХ” присвячено огляду літератури за темою дисертації та аналізу електронних процесів у кремнієвих наноструктурах. Показано, що електронні процеси у кремнієвих наноструктурах в значній мірі визначаються розмірами наноструктур, які, по суті справи, є детермінантом ефектів квантового обмеження, а також гігантських площ поверхневих станів (за рахунок внутрішньої поруватості). Роль поверхні в наноструктурах може бути визначальною з точки зору модифікації їх сорбційних властивостей.

У другому розділі дисертації «СТВОРЕННЯ ТА КОНТРОЛЬ СТРУКТУРИ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВІ КРЕМНІЮ» описано методи отримання кремнієвих нано-структур (включаючи і наносистеми на їх основі), які базуються на концепціях виготовлення нанооб'єктів “знизу – вверх” і “зверху – вниз”, зясовано особливості характеризації досліджуваних об'єктів на рівні їх мікро- та наноструктури.

Наступні розділи дисертації розкривають суть проведених досліджень і є фактично уособленням наукової новизни роботи.

Третій розділ дисертації «ЕЛЕКТРОННІ ПРОЦЕСИ В НАНОСИСТЕМАХ КРЕМНІЙ – ДІЕЛЕКТРИК» відображає результати досліджень електронних процесів у наносистемах nc-Si з осадженою на поверхні поруватого шару тонкою плівкою SiO. Вивчено вплив орієнтації nc-Si на оптико-люмінесцентні властивості системи кремнієвих наноструктур у епоксидній матриці. Досліджено вплив оксидної пасивації на електричні властивості наноструктур ПК, властивості ПК у епоксидній матриці, електретні властивості наносистем ПК – $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Zn, Cu).

Четвертий розділ дисертації «АДСОРБОЕЛЕКТРИЧНІ ЕФЕКТИ В НАНОСТРУКТУРАХ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ» присвячений дослідженню адсорбоелектричних ефектів у неквантово-розмірних наноструктурах ПК.

Вивчено особливості ефекту поля у поруватих напівпровідниках з циліндричною формою пор. Адсорбційно-стимульовані електронні процеси в кремнієвих наносистемах лежать в основі створення чутливих елементів газових сенсорів. Вони також можуть бути використані для адсорбційного легування наноструктур (з цією метою досліджувалось вплив адсорбції молекул з акцепторними та донорними властивостями на електропровідність поруватого шару електронного і діркового типів провідності). Виявлено збільшення електропровідності структур ПК/*n*-Si під дією молекул аміаку і ПК/*p*-Si внаслідок адсорбції молекул брому або йоду. І навпаки, зареєстровано зменшення провідності, а також утворення фоточутливих електричних бар'єрів у структурах ПК/*p*-Si та ПК/*n*-Si у результаті адсорбційного легування поруватого шару молекулами NH₃ та Br₂ або I₂, відповідно. Отже, кремнієві сандвіч-структури, які містять інверсійний шар ПК, можна розглядати як сукупність паралельно включених *p*-*n*-переходів на межі поруватого шару і кремнієвої підкладки. Аргументами на користь запропонованої моделі є випрямляючі ВАХ структур на основі модифікованого ПК і подібність їх спектральних залежностей фотосигналу до спектральних характеристик кремнієвого фотодіода.

П'ятий розділ дисертації «ЕЛЕКТРОННІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ПРОЦЕСИ У НЕОРГАНІЧНИХ НАНОСИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ» містить результати досліджень електричних і фотоелектричних властивостей неорганічних наносистем на основі ПК.

Автором вивчено вплив модифікації поруватого шару наночастинками металів з різною роботою виходу на ВАХ структур ПК, а також їх спектральні, часові і температурні залежності фотовідклику. Встановлено, що інкорпорація металів у поруватий шар зумовлює підвищення електропровідності та фотоєурс сандвіч-структур ПК внаслідок пасивації поверхні кремнієвих нанокристалів, збільшення площини контакту метал–напівпровідник і утворення додаткових каналів проходження струму через поруватий шар. На основі комплексних досліджень ВАХ і частотних залежностей імпедансу виявлено збільшення електропровідності сандвіч-структур на основі ПК у результаті осадження на поверхню поруватого шару графенових

нанолистів. Методом імпедансної спектроскопії встановлено, що структури на основі ПК і графену демонструють зменшення електричної ємності та внутрішнього опору зі збільшенням частоти.

З метою розширення спектральної чутливості сандвіч-структур на основі ПК вивчено електричні та фотоелектричні властивості наносистем ПК-ZnO. Виявлено, що морфологія кристалічних масивів оксиду цинку впливає на процеси перенесення і релаксації носіїв заряду. Зокрема, збільшення розмірів наноструктур ZnO зумовлює зменшення електропровідності напівпровідникової наносистем, що пов'язано з більшим опором широкозонного оксиду цинку, а також зменшення енергії активації процесу перенесення заряду.

Шостий розділ «ЕЛЕКТРОННІ ПРОЦЕСИ В ОРГАНІЧНО-НЕОРГАНІЧНИХ НАНОСИСТЕМАХ» присвячений експериментальним дослідженням електронних процесів в органічно-неорганічних наносистемах на основі ПК.

Виявлено, що осадження на поверхню поруватого шару електропровідної плівки PEDOT (полі-3,4-етилендиоксітіофен) зумовлює утворення потенціального бар'єру, який домінує у гібридній структурі PEDOT/ПК/n-Si та визначає її електричні та фотоелектричні характеристики. Для збільшення електропровідності гібридних структур полімерна плівка PEDOT:PSS (полістиренсульфанова кислота) додатково легувалась наночастинками RGO (відновлений оксид графену). Продемонстровано, що поєднання широкої смуги ФЛ наноструктур ПК і електрохромних властивостей плівки PANI (поліанілін) може бути використано для створення двохелектродних оптичних елементів з керованим електричним струмом спектром випромінювання. Залежно від величини і полярності прикладеного до полімерної плівки потенціалу, вона може змінювати свій колір від майже безбарвного до жовтого, зеленого і синього кольорів та їх перехідних відтінків, що супроводжується зміною максимуму смуги пропускання від 610 до 480 нм. Вивчено процеси перенесення та релаксації заряду у наносистемах PEDOT:PSS-ПК і PEDOT:PSS-ПК-ZnO, в яких напівпровідникові наночастинки інтегровані у полімерну плівку.

Сьомий розділ дисертації «ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВІ КРЕМНІЮ В ОПТОЕЛЕКТРОННИХ ТА СЕНСОРНИХ ПРИСТРОЯХ» присвячений аналізу особливостей застосування кремнієвих наносистем в електроніці і сенсориці. Продемонстровано, що одночасна фотоемісія

наноструктур ПК і кристалів металхлорид тетраметиламонію забезпечує багатоколірну ФЛ структур $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4/PK/Si$ ($Me = Mn, Zn, Cu$).

Значна питома поверхня кремнієвих наноструктур і виявлені особливості ефекту поля у поруватих напівпровідниках розширяють можливості використання ПК і наносистем на його основі як чутливих елементів газоадсорбційних сенсорів. Виявлено, що резистивні та ємнісні характеристики структур PK/Si , $GO/PK/Si$, $RGO/PK/Si$ та $ZnO/PK/Si$, а також плівкових композитів, що містять наночастинки ПК, суттєво залежать від концентрації водяної пари у повітрі і визначаються адсорбцією полярних молекул H_2O .

По суті, цей сьомий розділ дисертації дає концентрований вираз **практичного значення роботи** – розроблення функціональних пристрій нового покоління на основі неорганічних та органічно-неорганічних наносистем на основі кремнію:

- Запропоновано спосіб адсорбційного легування наноструктур ПК, який може бути використаний для контролюваної модифікації їх електричних характеристик.
- Виявлена фоточутливість гіbridних структур на основі ПК у широкому спектральному діапазоні може бути використана для створення багатошарових фотодетекторів електромагнітного випромінювання. Незворотні зміни електричних характеристик гіbridних плівок PEDOT:PSS–ПК під дією β - та γ -випромінювання відкривають перспективу застосування нанокомпозиту у недорогих пристроях індивідуального контролю поглинутої дози радіації.
- Гіbridні структури і нанокомпозити на основі ПК завдяки значній площі поверхні та високій чутливості до дії полярних молекул є перспективними в галузі сенсорної електроніки для створення селективних сенсорних елементів резистивного та ємнісного типів з високою швидкодією за кімнатних температур. Продемонстровано можливість створення мультиелементної сенсорної системи для ідентифікації газу і визначення його концентрації у повітрі. Запропоновано новий принцип роботи газо-адсорбційних сенсорних елементів, який базується на залежності фото-вольтаїчного сигналу гіybridних структур PEDOT/PK/n-Si від природи та концентрації адсорбованих молекул.
- Формування активного електрохромного шару поліаніліну на поверхні люмінесцентних наноструктур ПК відкриває можливість створення оптичних елементів з керованим електричним струмом спектром випромінювання. Одержані в роботі наносистеми $PK-[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ ($Me = Mn, Zn, Cu$) та $PK-ZnO$ можуть

бути використані при розробці джерел білого світла. Крім того, поєднання електретних властивостей наноструктур ПК і кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ ($Me = Zn, Cu$) дає змогу керувати поляризаційними властивостями гібридних наносистем шляхом контролю температури.

Зауваження до роботи.

1. В дисертаційній роботі Оленича І.Б. значне місце відводиться аналізу нерівноважних часово-залежних електронних процесів в різного роду структурах на основі наноструктуризованого кремнію. Так, в п'ятому розділі дисертації досліджується кінетика фотовідклику різних структур на основі ПК легованих нанокластерами металів як реакція на П-подібні імпульси світла з різною довжиною хвилі. Але спостережувані зміни при цьому фіксуються переважно якісно – автор відзначає зменшення (збільшення) часу відклику ПК внаслідок легування. Більш глибоке вивчення кінетики таких процесів дозволило б зробити висновки про мікроструктурні особливості цих процесів (які можуть суттєво змінюватися при переході до нано-рівня організації твердотільних систем).

2. Відносно розподілу пор в структурах на основі ПК.

В структурах на основі ПК, в зв'язку з технологією їх осадження, вирішальне значення мають циліндричні пори. Саме з таких позицій автором аналізуються особливості всіх процесів в структурах на основі ПК (включаючи теоретичні описи).

Реально, ступінь «циліндричності» залежить від розмірів самих пор. В якій мірі ця залежність врахована автором на прикладі різних систем ПК?

3. В цьому ж плані, як побажання хотілося б звернути увагу автора на необхідність застосування альтернативних методів вивчення поруватості нанооб'єктів, зокрема таких як методу позитронної анігіляційної спектроскопії. За останню декаду в цьому плані зроблено дуже багато, що дозволило даний метод розглядати як модельний для кремнію.

4. Дисертаційна робота І.Б. Оленича написана грамотно, в зрозумілому та доступному стилі без зловживання вузькоспеціалізованими термінами, загальна кількість яких достатньо велика. В дисертації використовується перелік таких умовних позначень (на стор. 33-34), але відсутність такого переліку в авторефераті створює певні труднощі в адекватному розумінні автора. В цьому плані, було б доцільно подавати такі скорочення в самому тексті автореферату.

Звертаю теж увагу на не зовсім зрозумілі (з точки зору поданих залежностей) підписи до деяких рисунків в дисертаційній роботі (як от Рис. 5.7, - немає віднесення 5 кривої; Рис. 6.1 – криві 3 та 4 не віднесено до зображених на рисунку).

Ці недоліки не зменшують наукову і практичну цінність наукових досліджень, виконаних дисертантом. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 73 наукових працях, серед яких 28 статей у виданнях, які індексуються міжнародними наукометричними базами даних Web of Science та/або Scopus, 6 статей у фахових виданнях України, 3 статті у реферованих наукових виданнях, 1 розділ монографії у закордонному виданні, 5 патентів України та 30 публікацій у матеріалах і тезах доповідей міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій.

Дисертаційна робота логічно структурована, чітко сформульована, добре написана і оформленна згідно вимог. Автореферат належною мірою відображає зміст дисертації, в ньому викладено основні ідеї і висновки, показано внесок автора в розробку проблеми, ступінь новизни та значимість результатів проведених досліджень.

Враховуючи актуальність теми, її наукову і практичну цінність щодо наукових зasad розвитку наносистем на основі кремнію, достатню повноту викладення результатів у наукових публікаціях, вважаю, що дисертаційна робота **Оленича Ігора Богдановича** "Нерівноважні електронні процеси у наносистемах на основі кремнію", є завершеною науковою працею, що повністю відповідає вимогам "Порядку присудження наукових ступенів ... ", затвердженого постановою КМ України від 24.07.2013 року № 567, а її автор, **Оленич Ігор Богданович**, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізики напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,
завідувач сектору оптичного скла і кераміки
Інституту фізичної оптики імені О.Г. Влоха,
доктор фізико-математичних наук, професор

О.Й. Шпотюк

Підпись Шпотюка О.Й. **З А С В І Д Ч У ю:**
Вчений секретар
Інституту фізичної оптики імені О.Г. Влоха
09.09.2020



М.С. Костирко