

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Костюк Оксани Богданівни «Класичні і квантові розмірні ефекти в явищах переносу в тонких плівках твердих розчинів PbSnAgTe», представленої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Актуальність теми дисертаційної роботи. Тема дисертаційної роботи Костюк О.Б. відноситься до області тонкоплівкових технологій і стосується проблеми отримання високоефективних напівпровідникових матеріалів на основі плюмбум телуриду, які можуть бути використані для виготовлення термочутливих елементів термоелектричних генераторів струму під час перетворення теплової енергії в електричну, як терморезистивні чутливі елементи засобів вимірювання температури, датчиків інфрачервоного випромінювання тощо.

З іншого боку, сучасний розвиток фізики напівпровідників, зокрема, технології отримання двовимірних та квазіодновимірних структур, інформаційно-вимірювальних технологій створюють якісно нові підходи щодо оптимізації характеристик напівпровідникових плівок шляхом введення домішок, які значно впливають на процеси переносу заряду. Так, на основі PbTe автором було отримано новий термоелектричний матеріал PbAgSbTe (LAST) з високою термоелектричною добротністю. Крім того, однією з проблем термоелектрики є отримання матеріалу зі стабільним р-типом провідності. Тому заміщення атомів Pb частково атомами Sn дозволяє отримувати ефективний матеріал р-типу $Pb_{m-x-2}Sn_xAg_2Te_m$. Крім того, у тонких плівках, коли товщина має порядок довжини хвилі де Бройля для носіїв заряду, спостерігаються розмірні ефекти, які виявляються у профілях термоелектричних параметрів. Важливим також є отримання теоретичних залежностей термоелектричних коефіцієнтів від товщини для нанорозмірних плівок і прогнозування їх оптимальних значень.

Дослідження термоелектричних властивостей та особливостей явищ переносу у тонкоплівковому матеріалі відкриває нові можливості практичного застосування. Тому подальше теоретичне і експериментальне дослідження як плівок бінарного телуриду свинцю, так і плівок р-типу провідності на основі сполук $Pb_{m-x-2}Sn_xAg_2Te_m$ для оцінки впливу класичних та квантових розмірних ефектів, а також механізмів розсіювання носіїв заряду є **актуальною** науковою проблемою, а тому дисертаційна робота Костюк О.Б. є своєчасною і дозволяє вирішити одне із важливих наукових і практичних завдань щодо одержання тонко

плівкового матеріалу на основі PbTe та сполук на основі LAST з прогнозованими термоелектричними властивостями.

Наукова новизна одержаних результатів. Автором на основі проведених комплексних теоретичних і експериментальних досліджень уперше отримано тонкі плівки на основі сполук $Pb_{m-x-2}Sn_xAg_2Te_m$ (LATT) та досліджено їх термоелектричні та кінетичні параметри.

Уперше досліджено і визначено вплив дифузного і дзеркального механізмів розсіювання на міжфазних межах – «вільна поверхня» плівки, контакт «плівка-підкладка» у полікристалічних плівках на основі плюмбум телуриду та сполук LATT.

Встановлено теоретичні основи для розгляду класичних розмірних ефектів у напівпровідникових плівках на основі моделі квазікласичного наближення. Уперше на основі рівняння Больцмана теоретично розв'язано задачу про провідність і коефіцієнт Зеєбека в умовах нелокального зв'язку між напруженістю і густиною струму й отримано добре узгодження теоретичних розрахунків з експериментом для паро фазних конденсатів на основі PbTe.

На основі експериментальних вимірювань магнетоопору плівок $Pb_{m-x-2}Sn_xAg_2Te_m$ показано, що особливості транспорту носіїв заряду визначаються квантовими інтерференційними ефектами слабкої локалізації та спин-орбітальним розсіюванням.

Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено осцилюючий характер термоелектричних залежностей параметрів наноструктур на основі сполук $Pb_{m-x-2}Sn_xAg_2Te_m$ для випадку виродженого електронного газу.

Ступінь обґрунтованості і достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій. Отримані в роботі теоретичні і експериментальні результати є достовірними і достатньо обґрунтованими завдяки використанню сучасних методик одержання матеріалів, матеріалознавчих методів у дослідженнях структурних параметрів, фазового складу, фізико-хімічних властивостей, порівняння отриманих результатів з відомими. Термоелектричні параметри плівок вимірювали при температурах від 77 К до 300 К у постійних магнітних полях на розробленій автоматизованій установці. Також комп'ютерне моделювання і обробку результатів експериментів виконували у середовищі пакетів прикладних програм Matlab, Maple, Origin, Gwyddon, HardworX.

Наукові положення, висновки та рекомендації апробовані автором на профільних конференціях та підтверджені практично.

Основні наукові результати отримані в лабораторіях кафедри фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» і є складовою частиною проекту наукової програми НАТО «Наука

заради миру та безпеки» «Thermoelectric Materials and Devices for Energy Saving and Security Increase» (NATO SFPP 984536, державний реєстраційний номер 011UV007021), проекту Міністерства освіти і науки України «Нові композитні та тонкоплівкові термоелектричні матеріали на основі багатокомпонентних сполук Ag-Pb-Sb-Te (LAST): технологія, властивості, використання (державний реєстраційний номер НДР: 0115U002303) та спільного українсько-білоруського проекту ДФФД МОН України «Теплова та електронна динаміка в низько розмірних системах на основі сполук Pb(Sn)-Ag-Sb-Te для термоелектричних мікрогенераторів енергії підвищеної добротності» (державний реєстраційний номер 0117U003188).

Значення роботи для науки та практики. Наукове та практичне значення роботи полягає у розширенні інформації з питань технології одержання ефективних термоелектричних структур на основі PbTe та сполук $Pb_{m-x}Sn_xAg_2Te_m$ з прогнозованими властивостями.

Отримані залежності електричних параметрів від товщини плівок в умовах реалізації класичних та квантових розмірних ефектів можуть використовуватись для теоретичного пояснення та моделювання властивостей плівкових структур.

Встановлені умови реалізації домінуючих механізмів розсіювання носіїв заряду у тонких плівках дозволяють оптимізувати режим роботи приладів мікроелектроніки, створених на їх основі.

Одержані результати комплексного вивчення особливостей транспортних процесів слід використовувати при проектуванні і виробництві тонкоплівкових датчиків інфрачервоного випромінювання та термоелектричних перетворювачів енергії з продовженим терміном роботи й оптимізованими експлуатаційними параметрами.

Ефективність практичного значення роботи підтверджено 4 патентами України.

Обсяг та зміст дисертаційної роботи. За змістом та обсягом робота відповідає вимогам, що ставляться до дисертаційних робіт на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаних джерел, який містить 195 найменувань. Дисертація викладена на 168 сторінках друкованого тексту, основна частина складає 133 сторінки, містить 76 рисунків і 15 таблиць.

У вступі представлені науково-кваліфікаційні ознаки дисертаційної роботи. Обґрунтовано актуальність теми дисертаційного дослідження, визначено об'єкт, предмет, мету і завдання та методи дослідження. Показано наукову новизну роботи та її практичне значення, наведено відомості про особистий внесок здобувача та про апробацію і публікації основних результатів досліджень.

У першому розділі «Фізико-хімічні властивості і розмірні ефекти у кристалах і плівках халькогенідів свинцю» приведено аналітичний огляд літературних джерел з тематики досліджень – щодо фізико-хімічних властивостей та кінетичних властивостей в кристалах PbTe та сполуках LAST. Розглянуто технологію одержання, структуру і властивості тонких плівок та особливості прояву класичного і квантового розмірних ефектів у плівках взагалі та в плівках PbTe зокрема.

На основі проведеного аналізу літературних результатів із теоретичних і експериментальних досліджень сформульовані основні завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі роботи "Способи вирощування тонких плівок плумбум телуриду та методи дослідження їх властивостей" описано технологію отримання плівок на основі твердих розчинів PbTe методом відкритого випаровування у вакуумі з парової фази на підкладках із слюди-мусковіт (0001) при температурах підкладок $T_n = (470-570)$ К, що дозволяло у одному циклі отримувати серії плівок різної товщини (10-10000) нм при різних температурах випаровування $T_v = (820-870)$ К синтезованих сполук шляхом сплавлення компонентів у запаяних кварцових ампулах. Час конденсації задавали у діапазоні від 15 с до 180 с. Також наведено методики вимірювання електричних параметрів плівок, їх товщини та температури, коефіцієнта Зеєбека і типу носіїв заряду. Структуру плівок визначали за допомогою атомно-силової мікроскопії та X-променевої дифрактометрії для дослідження наноструктур.

Аналіз експериментальних досліджень проводили в рамках поверхневого розсіювання на основі моделі квазікласичного наближення, моделі Фукса-Зондгеймера, теорії слабкої локалізації та спин-орбітальної взаємодії, теорії квантово-розмірних ефектів.

У третьому розділі "Класичні розмірні ефекти в тонких плівках PbTe" представлені результати впливу механізму поверхневого відбивання електронів на електропровідність плівки прямокутного перерізу, а також досліджено залежності коефіцієнта Зеєбека від товщини плівок на основі PbTe на слюдяних підкладках. Також, використавши кінетичне рівняння Больцмана, було визначено інтегральну провідність в залежності від товщини плівки. Розглянуто дзеркально-дифузний механізм відбивання носіїв заряду від поверхонь плівки. Проведено порівняння теоретичних розрахунків з експериментом для парофазних конденсатів на основі PbTe. Визначено вплив механізму поверхневого відбивання електронів на товщинні залежності провідності коефіцієнта Холла та термо-ЕРС. Встановлено ймовірність дзеркального розсіювання носіїв заряду як на вільній поверхні плівки, так і на межі плівка-підкладка.

Експериментально встановлено, що плівки n-PbTe з меншим значенням концентрації ($n = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) мають інтегральну провідність на 2 порядки меншу, ніж плівки з концентрацією $n = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Проте, коефіцієнт Зеебека для перших зразків є вищим, а тому зміна концентрації несуттєво впливає на коефіцієнт термоелектричної добротності $S^2\sigma$ (1,5 та 3,5 мкВт/К²см для товстих плівок при $n = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ та $n = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ відповідно).

Четвертий розділ "Транспортні процеси та термоелектричні ефекти в плівках PbSnAgTe" присвячено дослідженням кінетичних явищ у плівках на основі сполук $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ на слюді в залежності від товщини, температури, складу та частоти електричного поля, а також вивченню впливу процесів на межах зерен на термоелектричні властивості плівок. Показано, що конденсати товщиною менше 500 нм характеризуються покращеними термоелектричними властивостями, а тонкі плівки на основі сполук $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ мають найбільшу термоелектричну добротність порівняно з іншими складами.

Встановлено, що електричні властивості плівок у значній мірі залежать від структурної досконалості тонких плівок, фракціювання наважки та акцепторним впливом кисню. Зокрема, на дифузне розсіювання на поверхні та на міжзеренних межах.

Температурні залежності питомої електропровідності та рухливості носіїв заряду пояснюються механізмами розсіювання на акустичних фононах та границях зерен: при високих температурах основним механізмом є розсіювання на акустичних фононах, а при температурах $T < 150\text{K}$ зменшення рухливості носіїв заряду та провідності пояснюється розсіюванням на границях зерен.

Термоелектрична потужність $S^2\sigma$ та коефіцієнт Зеебека зростають із збільшенням температури для всіх досліджуваних складів. Для плівок складів $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ та $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ статистика носіїв струму є неvirодженою і коефіцієнт Зеебека близький до передбаченого теоретичного значення. Для плівки складу $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ електронний газ носіїв струму є virодженим і коефіцієнт Зеебека зростає пропорційно температурі. Така поведінка носіїв у плівках даного складу дозволяє їх використати для реалізації квантового розмірного ефекту.

Для виявлення природи транспорту носіїв заряду проведено дослідження магнетоопору для плівок на основі сполук PbSnAgTe від складу та температури. Закономірності зміни магнетоопору пояснено в рамках теорії слабкої локалізації з врахуванням спіно-орбітального розсіювання. Спостережувані квантові інтерференційні ефекти в плівках $\text{Pb}_{m-x-2}\text{Sn}_x\text{Ag}_2\text{Te}_m$ пояснені спіно-орбітальною взаємодією при розсіюванні на домішках, на поверхні плівок та на границях зерен.

У п'ятому розділі "Квантово-розмірні ефекти у профілях питомої електропровідності, коефіцієнта термо-ЕРС та питомої термоелектричної потужності для наноструктур IV-VI" на основі моделі квантової прямокутної ями з плоским дном та нескінченно високими стінками отримано співвідношення та розраховано значення енергії Фермі та кінетичних коефіцієнтів (коефіцієнта Зеєбека S та термоелектричної потужності $S^2\sigma$) для n -PbTe, використовуючи кінетичне рівняння Больцмана. Окремо розглянуто випадки сильно виродженого та виродженого електронного газу в плівках плюмбум телуриду n -типу провідності. Теоретично обґрунтовано осцилюючий характер термоелектричних залежностей параметрів $\sigma(d)$, $\mu(d)$, $S(d)$ та $S^2\sigma(d)$ для тонких плівок $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ у діапазоні товщин $d = (20-270)$ нм та оцінено середній період осциляцій – $\Delta d = 40-50$ нм, а також обчислено їх термоелектричну добротність $ZT = 0,75$ при $T = 300K$, що значно перевищує відповідне значення для товстих плівок при кімнатній температурі.

Повнота викладення наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації в опублікованих працях. Основні положення та висновки роботи викладено у 37 наукових працях: з них у 18 статтях, опублікованих у фахових наукових журналах, з яких 5 включені до міжнародної наукометричної бази "Scopus"; 15 тезах доповідей наукових конференцій; 4 патентах України.

Таке представлення результатів наукової роботи є достатнім. Зазначені публікації повною мірою висвітлюють основні наукові положення дисертації. Кількість публікацій, обсяг, якість, повнота висвітлення результатів та розкриття змісту дисертації відповідає вимогам, що висуваються до робіт на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.

Зміст дисертації відповідає її назві та поставленій меті дослідження. В авторефераті дисертації достатньо повно розкрито суть дисертаційної роботи, обґрунтовано основні її положення та висновки. Рукопис дисертації та автореферат оформлені відповідно до встановлених вимог. Матеріали викладено доволі грамотно і послідовно.

У цілому тема та зміст дисертації відповідають затвердженому МОН України паспорту спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Зауваження до дисертаційної роботи:

1. У дисертаційній роботі зазначається про тенденцію мініатюризації активних елементів електроніки завдяки впровадженню тонкоплівкових технологій та відмічається перспективність практичного застосування плівок плюмбум телуриду. Однак не наведено характеристик матеріалів, пропонує інших авторами.

2. У роботі не обґрунтовано вибір концентрацій елементів у сполуках PbSnAgTe.
3. Не приведено порівняння термоелектричних параметрів плівок PbTe, отриманих у роботі методом відкритого випаровування у вакуумі з парової фази, і плівок плюмбум телуриду, одержаного іншими методами.
4. У роботі здійснено теоретичний розрахунок та порівняння з експериментом коефіцієнтів явищ переносу (рухливість, термо-ЕРС, електро- і теплопровідність, термоелектрична потужність і добротність) для плівок PbTe, з врахуванням різних механізмів розсіяння носіїв заряду – на акустичних фононах, на поверхні плівок, на границях зерен, але нічого не сказано про істотний вплив точкових дефектів.
5. Має місце низка технічних зауважень. Потребує уточнення в дисертації назва таблиці 4.6. Подекуди трапляються пунктуаційні і чисто технічні описки.

Висновок

Дисертаційна робота Костюк Оксани Богданівни є завершеною науковою працею, спрямованою на вирішення актуальної науково-практичної проблеми – створення нових матеріалів для виготовлення джерел та детекторів інфрачервоного випромінювання, термоелектричних перетворювачів енергії з оптимальними експлуатаційними характеристиками. За науковою новизною робота є цінною для теорії та практики. Результати дисертації достатньо повно представлені у фахових виданнях та апробовані на наукових конференціях. Автором реалізовано основні завдання дослідження та досягнуто мети роботи. Зауваження до роботи не є принциповими та не зменшують її цінності. Дисертація відповідає вимогам, які ставляться до кандидатських дисертаційних робіт, а її автор Костюк Оксана Богданівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент
 заслужений працівник освіти України,
 доктор фізико-математичних наук, професор,
 завідувач кафедри загальної та прикладної фізики
 Івано-Франківського національного технічного
 університету нафти і газу

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

Підписуючий: *[Handwritten Signature]*

посвідчую: *[Handwritten Signature]*

Учений секретар ІФНТУНГ: *[Handwritten Signature]*

« 24 » 04 20 13 р.

Івано-Франківський національний
 університет ім. Василя Стефанива
 ІФНТУНГ № 03.02.15/1002
 26 - 04 - 20 13

М.О. Галушак