

Відгук офіційного опонента

на дисертацію **Найдич Богдани Петрівни** “Кристалічна структура та термодинамічні параметри тонкоплівкових конденсатів систем II-VI, IV-VI”, представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Розробка та впровадження нанотехнологій, створення принципово нових приладів функціональної мікро- та наноселектроніки вимагає знань про особливості електронно-енергетичної структури та інших властивостей нанооб'єктів з квантово-розмірними ефектами, а також процесів та явищ, що мають місце на поверхні реалізованих на їх основі нанокластерів, квантових точок та ін. Енергетика останніх і густина електронних станів на поверхні у значній мірі залежить від кількості атомів у кластері, реалізації зв'язків і їх напрямків та, як наслідок, зміни наноструктур та їх властивостей, реалізованих на елементарних структурних одиницях кластерів.

Напівпровідникові сполуки AIBVI і AIVBVI відносяться до важливих функціональних матеріалів. Зокрема, телурид свинцю належить до найбільш відомих та ефективних матеріалів для розробки термоелектричних перетворювачів енергії для інтервалу температур 150-500°C, оптико-електронних ІЧ-пристроїв на основі квантових точок, тощо. Напівпровідники групи II-VI є перелективними для виготовлення на їх основі цілого ряду високоефективних пристроїв опто- й акустоелектроніки, X- та γ -детекторів, фотоелектричних перетворювачів II покоління.

Якщо для бінарних сполук на основі кадмій і плюмбум халькогенідів ($X=S, Se, Te$), існує значна кількість публікацій, присвячених вивченню їх енергетичних характеристик, то тверді розчини на їх основі майже не вивчалися. Щодо застосування кластерних методів при розрахунках їх кристалічних кластерів із перших принципів для вивчення впливу поверхні на енергетичні характеристики, то таких публікацій ще менше. Є лише поодинокі дослідження для випадку бінарних сполук. Відповідно, відсутність системних підходів до визначення ролі поверхні робить актуальною тему даного дисертаційного дослідження.

Значимість і актуальність роботи підтверджується тим фактом, що отримані і викладені в ній результати були одержані в рамках наукових програм МОН та НАН України, зокрема, при виконанні проектів “Нанорозмірні системи на основі напівпровідникових матеріалів халькогенідів металів II і IV підгруп”, “Технологія тонкоплівкових термоелектричних мікромодулів на основі багатокомпонентних сполук з квантоворозмірними ефектами”, а також проекту “Термоелектричні матеріали та пристрої для енергозаощадження та підвищення безпеки” наукової програми НАТО.

Мета і задачі дослідження: визначення методом функціоналу густини температурних залежностей термодинамічних параметрів (зміни енергії ΔE , ентальпії ΔH , вільної енергії Гіббса ΔG , ентропії ΔS) та енергії поверхневих станів у стехіометричних кристалах $AIBVI$ та $AIVBVI$, а також у тонких плівках на основі твердих розчинів цих сполук. Визначення внеску впливу поверхні на енергетичні та термодинамічні характеристики матеріалів, що окреслює їх практичне використання у напівпровідникових термоелектричних функціональних пристроях.

На основі порівняння результатів досліджень структури та квантово-хімічних розрахунків визначити вплив поверхневих станів на зміну термодинамічних характеристик матеріалів. Визначити вплив технологічних факторів на формування дефектної структури та комплексу фізико-хімічних властивостей напівпровідникових матеріалів PbX , CdX та $Pb_{1-x}Cd_xTe$ ($0 < x < 0,1$), що визначають їх практичне застосування.

До найбільш істотних зобутків, наукових результатів та нових фактів, що містяться у дисертації відповідно до її мети, необхідно віднести те, що у роботі вперше:

1. Розроблено кластерні модельні структури для розрахунків кристалографічних параметрів напівпровідникових бінарних кадмій та плюмбум халькогенідів і утвореного ними твердого розчину на прикладі сполуки $Pb_{0,9}Cd_{0,1}Te$. Знайдено рівноважні положення атомів при зміні кількості атомів у структурі, кристалографічних орієнтацій та хімічного складу.

2. Досліджено температурну поведінку термодинамічних властивостей для запропонованих кластерів бінарних та потрійних сполук у широкому температурному діапазоні, одержано розподіл просторового заряду бінарних матеріалів.

3. На основі даних X-променевого структурного аналізу для переважаючих напрямків росту тонких плівок PbS , $PbSe$, $PbTe$, побудовано модельні структури, що обрані в напрямках (100) і (110) . Виконано аналіз поведінки термодинамічних параметрів при рівноважних положеннях атомів у них.

4. Визначено розподіл електронної густини на поверхні кластерів та побудовано просторові карти розподілу електронної густини при введенні атома кадмію в утвореному твердому розчині з малою концентрацією домішки. Зі збільшенням розмірів кластера внесок поверхневих атомів зменшується.

5. Встановлено, що для $Pb_{1-x}Cd_xTe$ ($0 < x < 0,1$) при утворенні твердих розчинів найменшому значенню енергії відповідає заміщення між металевими атомами у вузлах шестикоординованих атомів.

6. Теоретично підтверджено зменшення величини сталої ґратки твердих роз-

чинів на основі сполук Pb–Cd–Te з використанням кластерних моделей та розраховано термодинамічні параметри таких структур.

Основні результати дисертаційної роботи представлені у 21 науковій праці: 13 у статтях у фахових наукових виданнях та 8 у матеріалах всеукраїнських та міжнародних наукових конференцій.

Достовірність та обґрунтованість отриманих у дисертаційній роботі результатів та зроблених на їх основі висновків забезпечується застосуванням адекватних до поставлених завдань взаємодоповнюючих теоретико-експериментальних методів досліджень, таких як X-променевий дифракційний структурно-фазовий аналіз, скануюча електронна та атомно-силова мікроскопія.

При виконанні роботи використано теоретичні підходи й методи розрахунку, обробки та дослідження комплексу термодинамічних параметрів. Зокрема, застосовувався метод розрахунків із перших принципів та термодинамічний метод, що ґрунтується на мінімізації загальної енергії кластера. Для створення кластерних моделей кристалічної структури використано візуалізатори Avogadro та Chemcraft, пошук локального мінімуму на поверхні потенціальної енергії та розрахунки енергій коливальних спектрів здійснено у квантово-хімічних програмних пакетах GAMESS та Burai 1.3 із використанням методу Хартрі-Фока та теорії функціоналу густини. Інтерпретацію розрахованих даних виконано із застосуванням візуалізації у програмних пакетах Chemcraft, Chemission, GabEdit та GaussSum.

Задовільне співпадіння отриманих значень сталих кристалічних ґраток та термодинамічних параметрів із експериментальними і величинами у базах даних свідчить про достовірність використаних методик для отримання монокристалів та тонких плівок і теоретичних підходів до розрахунків їх параметрів.

Практичне значення одержаних результатів.

Одержані результати можуть бути покладені в основу розробки нових прогресивних технологій створення і виготовлення термоелектричних модулів та оптоелектронних перетворювачів.

Наукова і практична цінність дисертації полягає у тому, що для моделювання ідеальних та дефектних станів напівпровідникових низькорозмірних структур запропоновано теоретичні кластерні моделі для кристалічних сполук $A_{1-x}B_xVI_3$ та $AIVBVI_3$, що дозволяють отримувати відтворювані результати.

Застосовані підходи розширено для випадку утворення твердого розчину п्लомбум кадмій телуриду ($Pb_{1-x}Cd_xTe$ ($0 < x < 0,1$)), де вперше запропоновано моделі розміщення атомів Cd в структурі PbTe у вузлах всередині та на поверхні кластера.

Отримані аналітичні вирази температурних залежностей термодинамічних, енергетичних і теплових характеристик дозволяють прогнозувати технологічні умови вирощування матеріалів із наперед заданими електрофізичними властивостями для практичного застосування в якості функціональних матеріалів пристроїв термоелектрики, ІЧ-техніки.

Практичне значення роботи також визначається тим, що встановлено закономірності зміни термодинамічних величин від температури, хімічного складу досліджуваних моделей, що дозволяє отримувати тонкоплівкові конденсати з чітко заданими кристалографічними, термоелектричними та тепловими характеристиками.

Практичне значення роботи полягає у визначенні впливу поверхневих станів на термодинамічні, енергетичні та структурні характеристики напівпровідникових сполук $AlIBVI$ та $AlVBVI$ та твердих розчинів на їх основі для використання при аналізі електрофізичних властивостей та реконструкції поверхні.

Поряд з цікавими з наукової та прикладної точок зору результатами, до роботи є ряд запитань та зауважень:

1. Розрахунки температурних залежностей термодинамічних властивостей проводились у доволі широкому температурному діапазоні. Однак, не зовсім зрозуміло межі застосовності зроблених висновків. Зокрема, важко говорити про хід розрахункових кривих нижче температури Дебая в околі абсолютного нуля.

2. Автором одержані результати теоретичних досліджень з перших принципів зонно-енергетичної структури та густини електронних станів поверхні та об'єму кристалічних кластерів, у межах теорії функціонала електронної густини. Однак, у тексті дисертації не наведено перевірку цих результатів з використанням готових пакетів ліцензійних програм (наприклад пакету WIEN2k (<http://www.wien2k.at/>)).

3. Відомо, що при переході до нанооб'єктів ($d \leq 10-100$ нм) якими є досліджувані кластери, що містять 64, 56, 27 та 8 атомів і які, без сумніву є квантовими точками (0D), змінюється їх електронно-енергетична структура зумовлена квантовими розмірними ефектами і яка є відмінною від результатів отриманих врахування тільки симетрії зв'язків атомів у кластері та кількістю сусідів. Однак, про це навіть не згадується у дисертації та авторефераті. Автор ігнорує те, що має справу з 0D об'єктами, якими є кластери, що мають особливу електронно-енергетичну структуру.

4. На жаль у тексті дисертації і авторефераті є описки контр реверсивного характеру щодо впливу просторових розмірів кластеру на визначальну роль його поверхневих атомів на густину електронних станів поверхні.

5. У роботі зустрічаються також і дрібні описки. Так, наприклад, подекуди аб-

ревізіатура наведена на українській мові (СІМ), а у деяких місцях – на англійській (DOS). Зустрічається термін «свинець» і «п. думбум», рентгеноструктурний аналіз.

Зроблені зауваження та наведені не тільки не стосуються основних результатів і висновків роботи та не впливають на її загальну позитивну, високу оцінку.

Висновки про відповідність дисертації встановленим вимогам.

Дисертація Найдич Богдани Петрівни є цінним завершеним науковим дослідженням, виконана на належно високому рівні, в якому отримано та обгрунтовано нові наукові результати в галузі фізики хемії поверхні.

Запропоновані в роботі кристалічні квантерні моделі дозволяють досліджувати як поверхневі, так і розмірні ефекти наноб'єктів, що є визначальними для застосувань в термоелектриці.

Анотреферат повністю відповідає змісту дисертації – в короткій і лаконічній формі висвітлює суть дослідження. Оформлення дисертації відповідає вимогам до дисертації такого рівня: робота добре структурована, матеріал викладено послідовно, стисло і зрозуміло зі значною кількістю елементів наукової новизни.

Вважаю, що дисертаційна робота Найдич Богдани Петрівни "Кристалічна структура та термодинамічні параметри тонкоплівкових конденсатів систем II-VI, IV-VI" за обсягом виконаних досліджень, актуальністю теми, рівнем теоретичної інтерпретації результатів, їх науковою і практичною цінністю і зроблених висновків відповідає вимогам ДАК МОН України, а саме пунктам 11-15 "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2015 року № 567, (зі змінами, внесеними відповідно до Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р.), а її автор, Найдич Богданна Петрівна, заслуговує на присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.38 – фізика і хімія поверхні

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук, професор кафедри сенсорної та напівпровідникової електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка, професор

Галій П В

Вчений секретар Львівського національного університету імені Івана Франка, доцент

Грабовецька О.С



Львівський національний університет ім. Василя Стефаника
ІДПОР № 030218/353
07 10 19