

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Найдич Богдани Петрівни

“Кристалічна структура та термодинамічні параметри тонкоплівкових конденсатів систем II-VI, IV-VI ”,

представленої на здобуття наукового ступеня кандидата

фізико-математичних наук за спеціальністю

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

I. Актуальність теми

Зважаючи на сучасний стан приладобудування та матеріалознавства в цілому, особлива увага прикута до напівпровідникових матеріалів. Добре досліджено функціональні параметри бінарних сполук і тому на перший план виходять матеріали на їх основі, що дозволяють оптимально використовувати весь спектр нових характеристик. Поряд із дослідженням реальних матеріалів, не менш важливим є попередній розрахунок параметрів матеріалів та прогнозування їх властивостей на основі теоретичних підходів. У цьому плані підходи в рамках теорії функціоналу густини зарекомендували себе, як ефективні і надійні методи дослідження кристалічної структури, коливних спектрів, оптичних та енергетичних характеристик. Перевага цих методів полягає у можливості візуалізації результатів розрахунків, що особливо цінно при дослідженні кристалічної структури, а також можливості керувати параметрами системи та самостійно задавати початкові координати.

Бінарні сполуки на основі сполук II-VI, IV-VI вивчаються досить давно і знайшли застосування в оптоелектроніці, термоелектриці, сенсориці, різного роду перетворювачах X- і γ -випромінювання та фотоелектриці. Діапазон температур, в яких працюють прилади на їх основі є досить широким, тому існує потреба володіти відомостями про їх термодинамічні характеристики в інтервалі від низьких до температур плавлення.

В сучасних пристроях електроніки широко використовуються тонкі плівки і наноструктури напівпровідникових матеріалів. Передумовою для цього є вимоги часу щодо мініатюризації кінцевих пристроїв та їх широкої функціональності. У тонких плівках, завдяки ефектам, які пов'язані із поверхнею, можна ефективно керувати властивостями матеріалу, регулюючи технологічні умови. У зв'язку із цим, розробка технологічних процесів отримання тонкоплівкового матеріалу із наперед заданими структурними, енергетичними та електрофізичними параметрами є важливою задачею не тільки з точки зору прикладних аспектів, але і для фізики поверхні. Використання ж моделі квазімолекулярного кластера для розрахунку

кристалічної структури та термодинамічних характеристик бінарних сполук дозволило отримати точні і відтворювані результати, а дослідження потрійних сполук за цією методикою є перспективними для доповнення існуючих відомостей щодо фізико-хімічних властивостей або й отримання відсутніх даних.

Все це, у комплексі, визначає **актуальність** дисертації Найдич Б.П. для розвитку напівпровідникового матеріалознавства зокрема, та фізики і хімії поверхні, взагалі. Останнє підтверджується і тим, що робота виконувалась у рамках наукових проектів МОН України, НАТО.

II. Загальна характеристика дисертаційної роботи

Об'єктом дослідження є структурні та термодинамічні характеристики тонких плівок сполук елементів другої та четвертої груп з халькогенами.

Предметом дослідження є визначення температурних залежностей термодинамічних властивостей з використанням підходів з перших принципів до розрахунків квазімолекулярних кластерів.

Мета дослідження – використання методів теорії функціоналу густини для розрахунку енергії Гіббса, ентальпії утворення, питомої теплоємності та ентропії стехіометричних бінарних сполук II-VI і IV-VI та тонкоплівкових твердих розчинів на їх основі, а також визначення внеску поверхні на досліджувані структурні та енергетичні характеристики, що визначають їх практичне застосування в напівпровідниковій мікро- і наноелектроніці.

Методи дослідження – розрахунки із перших принципів в наближенні Хартрі-Фока та мінімізація повної енергії кластера для кристалів, вирощених методом Бріджмена, і тонких плівок, отриманих відкритим випаровуванням у вакуумі. Структуру та фазовий склад досліджено за допомогою X-профемевих дифрактометричних вимірювань, а теплоємність визначили калориметричним методом. Морфологію поверхні тонкоплівкових структур вивчали з допомогою скануючої електронної мікроскопії. Для розрахунків використано сучасні квантово-хімічні програми пакету GAMESS, а для аналізу проміжних та остаточних результатів застосовували візуалізатори Ghemissian, GaussSum, GabEdit, Chemcraft..

III. Основні наукові результати та їх новизна

До основних наукових результатів з достатнім ступенем новизни та наукової цінності слід віднести наступне:

1. Уперше побудовано кластерні моделі для дослідження кристалічної структури бінарних напівпровідників II-VI, IV-VI та, з використанням апробованих методик, твердих розчинів на їх основі.

2. Визначено залежності ентальпії утворення, енергії Гіббса, ентропії у широкому температурному діапазоні та аналітичні вирази цих величин для кадмій і плумбум халькогенідів та твердого розчину $Pb_{1-x}Cd_xTe$ ($0 < x < 0,1$).
3. Побудовано карти розподілу електронної густини у запропонованих кластерах та визначено часткові внески поверхневих і внутрішніх атомів у густину електронних станів. Визначено зменшення внеску поверхневих атомів при рості кластера.
4. Проведено модельні розрахунки для випадку розміщення атомів кадмію у вузлах кристалічної ґратки плумбум телуриду та визначено утворення твердого розчину заміщення при синтезі кадмій і плумбум телуридів.
5. Побудовано кластерні моделі для кубічних кристалів кадмій та плумбум халькогенідів з врахуванням кристалографічних орієнтацій нанокристалітів на поверхні тонких плівок та визначено термодинамічні параметри цих об'єктів.

Встановлено визначальну роль поверхневих станів для досліджуваних структур при розрахунку термодинамічних та енергетичних характеристик і внески домішки Cd при утворенні твердого розчину.

IV. Практична цінність

Результати експериментальних досліджень і запропоновані фізичні моделі процесів структуроутворення та комплексу фізико-хімічних властивостей напівпровідникових тонких плівок сполук II-VI, IV-VI дали можливість запропонувати варіанти практичного використання. Зокрема, базуючись на експериментальних даних, важливе значення мають результати моделювання поверхні росту плівок. Відповідно, застосовуючи методи розрахунку з перших принципів, є можливість з високою точністю прогнозувати цілий спектр енергетичних, структурних чи електрофізичних характеристик матеріалу.

V. Достовірність результатів та обґрунтованість висновків

Достовірність результатів дисертації Найдич Б.П., у першу чергу, зумовлена вибором сучасних доволі нових і потужних теоретичних підходів, таких як розрахунки з перших принципів, які добре інтерпретуються і визнаються вченими світового рівня. При аналізі експериментальних результатів авторка використовувала загально прийняті і науково обґрунтовані погляди на формування фізичних властивостей у халькогенідах металів. Це у поєднанні із фізико-хімічним моделюванням багатьох вивчених процесів і

закономірностей забезпечило роботі достатню достовірність результатів та обґрунтованість висновків.

VI. Зауваження до дисертації

1. Серед величин, що аналізуються у роботі, та для яких проведено велику кількість експериментальних та теоретичних досліджень, є молярні теплоємності $C_p(T)$ і $C_v(T)$. Аналіз їх поведінки здійснено в широкому температурному інтервалі (20-1000) К. Однак, з метою виявлення особливостей ходу експериментальних та теоретичних залежностей, бажано привести класичні криві досліджуваних сполук. Такі ж дані приведено лише для PbS.
2. В дисертації розглядаються в основному точкові дефекти. Проте, відомо, що кристали II-VI (CdTe, CdSe, CdS) характеризуються низьким значенням енергій Пайєлрса, а вона призводить до того, що в кристалі можуть виникати великі густини лінійних дефектів і, відповідно, дефектів пакування. Чи впливають такі дефекти на результати, отримані в дисертації?
3. У роботі дисертанткою виконано велику кількість розрахунків для широкого класу напівпровідникових матеріалів як сполук II-VI, IV-VI, так і твердих розчинів системи Pb-Cd-Te, проведено детальний аналіз термодинамічних параметрів цих матеріалів, отримано цілий спектр значень енергетичних характеристик. Було б корисно запропонувати конкретні рекомендації щодо технологічних умов осадження тонких плівок з заданими структурними та електричними властивостями.
4. У тексті дисертації зустрічаються окремі неточності, технічні огріхи. Так, зокрема, у наведеному переліку використовуваних скорочень не внесено QHA (с. 41), LAPW (с. 42) SCF та ППЕ (с. 65); зустрічається слово «співпадіння» (с. 44) і «співпадання» (с. 133), тощо.

Однак ці зауваження не ставлять під сумнів отримані основні наукові та практичні результати і висновки дисертаційної роботи і не знижують її загальну високу оцінку, а можуть бути рекомендаціями в подальших наукових дослідженнях авторки.

VII. Загальна оцінка роботи

Дисертація Найдич Б.П. є закінченим науковим дослідженням, присвяченим проблемам фізичного матеріалознавства напівпровідників, фізики і технології тонких плівок, сучасних методів моделювання поверхні, яке включає комплексне теоретичне і експериментальне вивчення процесів структуроутворення у парофазних конденсатах на основі кадмій і плумбум

халькогенідів та комплексу їх термодинамічних характеристик, які відкривають нові шляхи оптимізації його параметрів, необхідних для створення елементної бази мікро- і наноелектроніки та термоелектрики.

Автореферат повністю відповідає змісту дисертації. Дисертація написана на високому науковому рівні та належним чином оформлена.

Результати роботи опубліковані у чисельних публікаціях, які індексуються міжнародними наукометричними базами.

VIII. Висновок

Робота Найдич Богдани Петрівни «Кристалічна структура та термодинамічні параметри тонкоплівкових конденсатів систем II-VI, IV-VI» за обсягом проведених експериментальних досліджень, а також рівнем теоретичної інтерпретації результатів відповідає всім вимогам, що ставляться до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18. – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент:

Директор інституту архітектури,
будівництва та енергетики
Івано-Франківського національного
технічного університету нафти і газу
МОН України
кандидат фізико-математичних наук, доцент

М.П. Мазур

М.П. Мазур

В. Печка

11

10

19

Офіційна відповідальність
Інститут ім. Василя Сталіна
МОН України
15 10 19