

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Найдич Богдани Петрівни

**«Кристалічна структура та термодинамічні параметри
тонкоплівкових конденсатів систем II-VI, IV-VI»,**

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата
фізико-математичних наук з спеціальністю 01.04.18 – фізика і
хімія поверхні

Дисертаційна робота присвячена вивченню сучасних матеріалів на основі сполук $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$, що використовуються в термоелектриці, сонячній енергетиці та в якості складових частин мікросхемних приладових структур. Поряд із добре вивченими і широко використовуваними бінарними сполуками, актуальним є питання досліджень твердих розчинів, які спрямовані, насамперед, на знаходження оптимального співвідношення компонент для формування матеріалів із високими значеннями термоелектричної добротності. Для тонкоплівкових зразків при визначенні їх експлуатаційних характеристик ключові ролі відіграють морфологія поверхні, структура та хімічний склад, товщина і матеріал підкладки, на яку вони нанесені. Дотриманням конкретних умов нанесення можна задавати бажані кристалографічні параметри готових плівок. Дослідження реальних структур у випадку нових матеріалів є тривалим, складним і дороговартісним процесом, часом із непередбачуваним результатом. Значно ефективніше досліджувати модельні структури і тільки згодом виготовляти матеріали з чітко визначеними властивостями. У випадку твердотільних структур добре зарекомендували себе розрахунки із перших принципів. Такі підходи дозволяють на прикладі моделі невеликої частки матеріалу досліджувати властивості як ідеальних, так і дефектних кристалічних структур. Опираючись на приведені аргументи, перспективними є модельні дослідження кристалічної структури та визначення її властивостей при зміні просторової орієнтації, форми, розмірів та хімічного складу. Для практичного застосування необхідною є інформація про температурні залежності фізико-хімічних параметрів. Відповідно, важливу значимість мають підходи, які дозволяють визначати такі залежності у широкому інтервалі в рамках мінімальної кількості досліджень.

У зв'язку з цим, **актуальність дисертаційної роботи**, присвяченої дослідженню температурної поведінки термодинамічних, енергетичних і структурних характеристик кристалів $A^{II}B^{VI}$ і $A^{IV}B^{VI}$, твердих розчинів системи Pb-Cd-Te і тонких плівок на їх основі та впливу на них поверхневих станів, не викликає сумніву. Перетворення кристалічної ґратки, пов'язані із низькорозмірністю структур, спричиняють зміни властивостей матеріалу, насамперед, термодинамічних. Дослідження їх зміни в інтервалі робочих

температур дозволяє ефективніше використовувати отримані матеріали у термоелектричних приладах.

Актуальність дисертації визначається і зв'язком роботи з рядом науково-дослідних тем і проектів, що виконувалися на кафедрі фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» (їх перелік приводиться на другій сторінці автореферату).

В роботі одержана ціла низка **нових оригінальних результатів**. До найбільш вагомих можна віднести наступні:

1. Вперше проведені розрахунки термодинамічних властивостей кластерних моделей різних розмірів і просторових орієнтацій кристалічних структур для бінарних сполук CdX , PbX ($X-S, Se, Te$) та твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xTe$ ($0 < x < 0,1$). Досліджено їх кристалічну структуру та проведено розрахунок ентропії, ентальпії, вільної енергії Гіббса для широкого інтервалу температур.

2. Запропоновано моделі для розрахунків кристалічної структури халькогенідів свинцю для кристалографічних напрямків (100) та (110), які є переважаючими при рості тонких плівок PbX ($X-S, Se, Te$).

3. Для досліджуваних модельних структур побудовано карти розподілу електронної густини та визначено частку, яку становить внесок поверхневих атомів у загальну густину електронних станів. Встановлено зменшення відсоткового вкладу від атомів поверхні в електронну густину при збільшенні розмірів кластеру.

4. Використано дані X-променевого структурного аналізу в якості початкових значень для розрахунків зміщень атомів у приповерхневій області та визначено зміну термодинамічних властивостей в оптимізованих структурах. Зафіксовано зменшення сталої кристалічної ґратки при утворенні твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xTe$ ($0 < x < 0,1$) та розраховано енергії кластерів при введенні атому кадмію у різні вузли кристалічної ґратки.

5. Шляхом оптимізації кристалічної структури визначено, що для твердого розчину на основі телуридів кадмію та свинцю найменші зміщення атомів та спотворення кристалічної структури будуть відповідати утворенню твердого розчину заміщення.

Не викликає сумніву і **практична цінність роботи**. Складність отримання значень термодинамічних параметрів кристалічних тіл у широкому температурному діапазоні в рамках одного вимірювання робить модельні розрахунки незамінними при прогнозуванні та визначенні властивостей низькорозмірних та багатокомпонентних структур. Полікристалічність та нерівномірність по висоті тонких плівок сполук $A^{II}B^{VI}$ і $A^{IV}B^{VI}$ та твердих розчинів на їх основі спричинює унікальність їх властивостей, однак робить їх складними для вивчення та пояснення розмірних, просторових та енергетичних характеристик. У цьому випадку моделювання кристалічної структури дозволяє

провести аналогії та знайти закономірності у зміні властивостей. Отримані в роботі 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 для пристроїв термоелектрики, ГЧ-техніки, фотоелектроніки.

Загальна оцінка роботи.

Дисертаційна робота Найдич Б.П. є завершеною роботою, яка містить нові, науково-обґрунтовані результати цілеспрямованих теоретичних та експериментальних досліджень. Вона складається із 5 розділів, висновків і переліку літературних джерел. Загальний текст дисертації складає 159 сторінок, містить 15 таблиць і 49 рисунків, 196 літературних джерел.

У **першому розділі** проаналізовано сучасний стан теоретичних та експериментальних підходів до вивчення фізичних та хімічних властивостей тонкоплівкових конденсатів та вплив умов їх отримання на кінцеві характеристики.

Другий розділ присвячено опису технології одержаних кристалів, нанесення тонких плівок, методів дослідження їх морфології поверхні, структури та властивостей. Наведена характеристика розрахункових методів для вивчення структурних перетворень у приповерхневих областях та теплових властивостей модельних структур.

У **третьому розділі** представлено результати розрахунків структурних та термодинамічних параметрів низькорозмірних напівпровідникових матеріалів на основі халькогенідів кадмію з використанням першопринципних підходів. Побудовано кластерні моделі та досліджено розподіл електронної густини в них як у випадку ідеальної структури, так і з наявністю центральної вакансії металу. На основі розроблених кластерних моделей в широкому інтервалі температур розраховані термодинамічні параметри досліджуваних матеріалів. Виявлена задовільна узгодженість розрахованих значень параметрів з експериментально визначеними.

У **четвертому розділі** описано методику вибору кластерної моделі та оптимізації кристалічної структури для халькогенідів свинцю, досліджено зміну кристалічних і термодинамічних параметрів при зміні розмірів і форми кластерів. Показано, що розрахункові значення кристалографічних характеристик із задовільною точністю відтворюються при теоретичних розрахунках. При низьких температурах розміри кластерів не вносять значного впливу у зміну термодинамічних параметрів, однак, при підвищенні температури розмірний фактор впливає на ці величини. Здійснено розрахунок відсоткового внеску поверхневих атомів у загальну густину електронних станів та виявлено його зменшення при збільшенні розмірів кластера.

У п'ятому розділі дисертаційного дослідження розглянуто умови утворення твердих розчинів на основі бінарних сполук PbTe і CdTe. Методом відкритого випаровування у вакуумі осаджено тонкі плівки твердих розчинів. З використанням модельних підходів розглянуто можливості заміщення атомами кадмію атомів свинцю або телуру в твердому розчині. Шляхом оптимізації запропонованих структур, обґрунтовано модель утворення твердих розчинів заміщення, причому такий процес відбувається між атомами катіонної підґратки.

Для запропонованих кластерів побудовано карти розподілу заряду та визначено внесок від атомів кадмію у кожному з положень у вузлах ґратки. Досліджено утворення практично самостійних віртуальних (вільних) рівнів від атомів Cd у зоні провідності.

Виявлено, що термодинамічні властивості досліджуваних кластерів при збільшенні їх розмірів зростають тільки до структур, що містять 64 атоми. Значення енергії утворення, ентальпії, ентропії, вільної енергії Гіббса для структур з 56 і 64 атомів знаходяться достатньо близько, що відкидає необхідність подальшого збільшення розмірів кластеру, забезпечивши необхідну точність розрахунків. При збільшенні температури, енергія утворення, ентальпія та ентропія зростають, а енергія Гіббса зменшується, що пояснено збільшенням неупорядкованості руху частинок при підвищенні температури.

Основні результати дисертаційного дослідження узагальнені у висновках і приведені у кінці роботи та авторефераті.

Достовірність отриманих результатів підтверджується використанням апробованих теоретичних підходів і методів розрахунків, сучасних методик отримання та дослідження тонкоплівкових конденсатів та аналізу їх характеристик, які із задовільною точністю співпадають з розрахунковими значеннями та літературними даними. Одержані результати регулярно обговорювались на наукових конференціях та семінарах, а також публікувались в міжнародних періодичних виданнях з обов'язковою процедурою рецензування.

На фоні загального позитивного враження від роботи, варто зазначити окремі **недоліки**, серед них:

1. При записі хімічної формули для твердих розчинів і кластерних структур не зовсім зрозумілим є запис кількісної частки кожного з елементів.
2. При моделюванні структур у тонкоплівкових конденсатах враховано тільки прості точкові дефекти, а роль більш складних утворень, зокрема комплексів точкових дефектів чи їх сегрегацію, не пояснена
3. Занадто велика увага в дисертації приділена теоретичній частині, де досить детально описано характеристики використовуваних методів розрахунків. На мою думку, можна було обмежитись більш загальними записами.

4. В роботі використовується термін «рентгеноструктурні дослідження», що з огляду на характер проведених в роботі вимірювань, не є вдалим. Більш коректним було б вживання термінів: «X-променеві дослідження» або «X-променеві структурні дослідження».

5. У тексті роботи та авторефераті зустрічаються невдалі вирази, помилки друку, перестановки порядку слів, тощо. Зокрема, в багатьох місцях дисертації вживається англomовна версія написання словосполучень та речень (наприклад, плумбум халькогеніди, кадмій халькогеніди).

6. На рис. 1.2, 1.4, 1.5, 1.7-1.11, 1.13, 5.1, 5.7, 5.8 наведені англomовні позначення фізичних величин та їх розмірностей.

7. В таблицях 1.2 і 1.3 наведені різні розмірності одних і тих же параметрів (наприклад, $\text{кг}/\text{м}^3$ і $1/\text{см}^3$). Відсутні підписи до таблиць на сторінках: 93, 94, 109, 111. В таблиці на ст.93 не приведені розмірності термодинамічних параметрів.

Наведені зауваження аж ніяк не зменшують наукової цінності виконаних досліджень і висновків, не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи, а можуть бути рекомендаціями в подальших наукових дослідженнях автора.

Апробація дисертації Найдич Б.П. проходила на авторитетних наукових форумах. Публікації дисертантки (21 наукова праця, серед яких 13 статей у фахових виданнях, з них 4 статті – у реферованих журналах, що входять до баз даних (Scopus та Web of Science), 8 – матеріали профільних конференцій) повністю відображають суть виконаних досліджень та представлених в дисертації теоретичних та експериментальних результатів.

Автореферат повністю відображає основний зміст дисертаційної роботи і адекватно передає основні наукові результати дисертантки.

Висновок: Дисертаційна робота «Кристалічна структура та термодинамічні параметри тонкоплівкових конденсатів систем II-VI, IV-VI» за рівнем, актуальністю та новизною отриманих результатів відповідає встановленим вимогам МОН України, а її авторка Найдич Богданна Петрівна – заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент,
завідувач Ужгородської лабораторії
матеріалів оптоелектроніки та фотоніки
Інституту проблем реєстрації інформації
НАН України,
д. ф.-м. н., професор

В.М. Рубіш

