

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Повх Марії Миколаївни** «Природне старіння іонно-імплантованих шарів епітаксійних плівок та монокристалів гранату», яку подано на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Створення кристалів з неоднорідними по глибині хімічним складом, розподілами дефектів і деформацій, у тому числі з оперуванням ними на наномасштабному рівні, відкриває нові можливості для розширення спектру фізичних властивостей функціональних матеріалів сучасної електроніки. При цьому постійно зростають як складність будови напівпровідникових матеріалів, так і відповідні технологічні проблеми. Тому все більш важливими стають контроль за структурними параметрами вищезазначених функціональних матеріалів під час їх виготовлення та подальшої експлуатації, й, відповідно, розробка та вдосконалення методів неруйнівного контролю складної дефектної структури нових напівпровідникових матеріалів та накопичення за допомогою цих методів інформації про вплив особливостей кристалічної будови таких систем на їх фізико-хімічні властивості.

До систем, що широко застосовуються в електроніці, відносяться й епітаксійні ферит-гранатові плівки (ФГП), параметри яких залежать як від їх хімічного складу, так і від системи дефектів у них. Крім того, експлуатаційні характеристики виготовлених з них елементів електроніки переважно визначаються структурою тонкого приповерхневого шару матеріалу. Для модифікації таких тонких шарів переважно використовують іонну імплантацію, змінюючи режими якої можна впливати на параметри радіаційних дефектів, які, в свою чергу, визначають поля деформацій у приповерхневих шарах. При цьому слід враховувати багатокomпонентність ферит-гранатових плівок, складність їх елементарної комірки та наявність в них додаткового поля пружних деформацій, зумовлених невідповідністю сталих ґратки плівки і підкладки. Зважаючи на те, що іонна імплантація переводить систему до суттєво нерівноважного стану, часто для стабілізації радіаційних дефектів опромінені плівки піддають відпалу, зокрема лазерному. Тому встановлення закономірностей впливу імплантації легкими та середніми за масою іонами, наступного лазерного відпалу та подальшого природного старіння на структуру монокристалічних ферит-гранатових плівок є **актуальною проблемою** як фізики і хімії поверхні напівпровідників і діелектриків, так і сучасного матеріалознавства в цілому.

Одним з найбільш інформативних та неруйнівних методів контролю дефектної структури напівпровідникових монокристалів є рентгенодифракційний. Однак складність досліджуваних структур висуває нові вимоги й до діагностичних можливостей традиційних дифрактометричних методик. Тому важливо враховувати найновіші підходи до аналізу рентгенодифракційних даних та максимально наближати до реальності моделі дефектної підсистеми.

Отже, проведене в роботі Повх М. М. дослідження, що виконане в рамках проекту М/130-2009 згідно угоди між ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» та МОН України, а також в рамках програм досліджень Навчально-наукового центру діагностики матеріалів та науково-дослідних лабораторій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», та присвячене

поширенню аналітичних виразів для чутливих до дефектів параметрів рентгенівської дифракції на важливий випадок анізотропії в орієнтації сферично несиметричних дефектів, а також встановленню на цій основі закономірностей змін кристалічної структури в результаті природного старіння приповерхневих шарів монокристалів та епітаксійних плівок ферит-гранатів, імплантованих іонами гелію, бору та фтору, у т.ч. в залежності від режимів лазерного відпалу, є без сумніву **актуальною як з фундаментальної, так і з прикладної точок зору проблемою** фізики і хімії поверхні та сучасних нанотехнологій.

Дисертаційна робота добре структурована. Вона викладена на 168 сторінках і включає 62 рисунки, 1 таблицю та перелік 178 посилань на наукові праці вітчизняних і зарубіжних авторів. Виклад матеріалу є логічним і послідовним.

У **вступі** автор обґрунтовує актуальність дисертації, формулює її мету, об'єкт та предмет, відзначає особистий внесок, наукову новизну та практичне значення. У **першому розділі** на основі аналізу літературних джерел наведено дані щодо кристалічної структури монокристалів та плівок гранату, особливостей іонної імплантації, розглянуто основні типи та механізми формування ростових та радіаційних дефектів, а також вплив лазерного відпалу на структуру і властивості приповерхневих шарів монокристалічних матеріалів даного типу. **Другий розділ** присвячено огляду особливостей підходів високороздільної двокристалічної рентгенівської дифрактометрії при дослідженні монокристалів і плівок гранатів, а також методів їх йонної імплантації та лазерного відпалу. Також описано процеси вирощування монокристалів для підкладок та ферит гранатових плівок. У **третьому розділі** розглянуто формування ростових та радіаційних дефектів у гранатах, та обґрунтовано необхідність врахування ефектів анізотропії в орієнтації сферично несиметричних дефектів у кристалах гранатів. При цьому, в рамках статистичної динамічної теорії розсіяння одержано вирази, що уможливають опис дифракції рентгенівських променів за наявності у монокристалі призматичних кластерів з вектором нормалі до його основи з напрямом [111]. Показано суттєву відмінність внесків у когерентну і дифузну складові кривих дифракційного відбивання (КДВ) анізотропно розподілених призматичних кластерів у випадку їх переважної орієнтації у площині, що паралельна поверхні зразка, та у випадку однакової ймовірності їх орієнтації по усіх еквівалентних кристалографічних напрямках. У **четвертому розділі** проаналізовано структурні зміни в процесі природного старіння для монокристалічних матеріалів зі структурою гранату, імплантованих іонами гелію, бору та фтору. Розглянуто вплив механічних напруг в гетероструктурах на профілі деформації та зміну їх з часом. Досліджено вплив режимів лазерного відпалу на процеси старіння іонно-імплантованих шарів ферит-гранатових плівок.

До найбільш вагомих досягнень дисертаційної роботи, які визначають її **новизну та оригінальність**, слід віднести наступне: розробку моделі дефектної підсистеми, яка включає ростові і радіаційні дефекти, та їх еволюцію в процесі природного старіння за кімнатних температур; отримання нових виразів для чутливих до дефектів параметрів рентгенівської дифракції в геометрії Бреґга, а саме, для статичного фактору Кривоглаза-Дебая-Валлера та коефіцієнта екстинкції через розсіяння на дефектах, які дають можливість врахувати ефекти анізотропії в орієнтації призматичних кластерів з розмірами, що не обмежені зверху довжиною екстинкції; доведення важливості врахування фіксованої орієнтації призматичних кластерів при аналізі структури

приповерхневих шарів іонно-імпантованих матеріалів шляхом підгонки теоретичних та експериментальних кривих гойдання. При цьому розроблено процедуру, яка дозволяє як покровоно уточнювати шукані параметри, так і користатися можливостями багатопараметричної діагностики завдяки аналізу усього кутового діапазону КДВ та одночасної обробки кривих гойдання, одержаних за різних умов дифракції. Крім того, вперше показана, принаймні, двостадійність процесу природного старіння за кімнатних температур (ріст величини максимальної деформації на першому етапі та її зменшення на другому етапі) в матеріалах зі структурою гранату при імплантації як легкими іонами He^+ , так і середніми за масою іонами B^+ та F^+ . Встановлено вплив поля пружної деформації, яка виникає при вирощуванні гетероструктур через невідповідність періодів ґраток підкладки і плівки, на ступінь розупорядкування приповерхневого шару плівки при іонній імплантації та на параметри профілів відносної деформації, а також на процеси природного старіння приповерхневих шарів іонно-імпантованих ферит-гранатових плівок. Здійснений комплексний аналіз вихідних та імплантованих іонами фтору, відпалених лазером зі сторони імплантованої плівки та підкладки, а також підданих природному старінню плівок ферит-гранатів дозволив встановити закономірності в зміні їх кристалічної структури при зазначених процесах та показати, що лазерний відпал плівок зі сторони підкладки є найбільш ефективним для забезпечення тривалої у часі термостабільності порушеного шару при кімнатних температурах.

Викладені в дисертації оригінальні результати розширюють уявлення про особливості кристалічної структури досліджуваних матеріалів імплантованих легкими та середніми за масою іонами, та про процеси, які відбуваються в їхніх приповерхневих шарах при лазерному відпалі та природному старінні. Отримана автором нова наукова інформація про особливості дифракції рентгенівських променів за наявності в шаруватому монокристалі однаково орієнтованих призматичних кластерів дозволить проводити рентгенівську діагностику таких кристалів на більш високих якісному та кількісному рівнях. Визначені в роботі параметри кристалічної структури іонно-імпантованих ферит-гранатових плівок та закономірності їх часової еволюції за кімнатних температур можуть бути використані для оптимізації режимів їх вирощування та модифікації шляхом іонної імплантації і лазерного опромінення, а також для прогнозування часу їх експлуатації в реальних приладах електроніки.

Застосування найбільш загальної та повної моделі дифракції рентгенівських променів у рамках статистичної динамічної теорії розсіяння, ефективного комплексу методів наближення теоретичних кривих гойдання до експериментальних, методично коректна постановка експериментальних досліджень, а також узгодженість отриманих результатів між собою та з даними інших авторів забезпечують **обґрунтованість і достовірність** отриманих в роботі результатів і висновків.

Вважаю, що робота Повх М. М. є **завершеним науковим дослідженням**, результатом якого стало розв'язання задач, суттєвих для розвитку як сучасних нанотехнологій, так і експериментальних методів сучасної фізики та хімії поверхні, а саме, неруйнівних та інформативних дифрактометричних методів структурної діагностики для визначення деформаційного та дефектного станів іонно-імпантованих шаруватих структур та закономірностей їх старіння. Отримані наукові результати **доцільно використовувати** в лабораторіях науково-виробничих підприємств, науково-

дослідних інститутах та вищих навчальних закладах, де займаються розробкою та дослідженням матеріалів зі структурою гранатів, іонною імплантацією, лазерним відпалом, а також при викладанні у вищих навчальних закладах спецкурсів з нанотехнологій та неруйнівних методів дослідження досконалості кристалічної будови відповідних матеріалів.

Разом з викладеним вище, мають місце й **зауваження** до роботи та її оформлення.

1. Так, обговорення рис. 3.3 (або рис. 2 автореферату) виглядає дещо дивним, оскільки кількість каскадів, у яких зміщених атомів більше 20, при імплантації іонів фтору складає 6,5 %, що є величиною порівняною з відсотком каскадів, у яких спостерігається лише 4 зміщених атоми. При поясненні механізму природного старіння мабуть варто вести розмову про те, що компоненти пар Френкеля не «знаходиться на межі зони нестійкості», а «наближаються завдяки низькотемпературному відпалу на відстані порядку радіуса межі зони нестійкості».

2. Помічена в роботі двостадійність процесу старіння іонно-імплантованих плівок залізо-ітрієвих гранатів знайшла логічне пояснення, але залишається питання: чому цей ефект наявності максимуму на часовій залежності максимальної деформації в імплантованому шарі спостерігається за довільних, на перший погляд, часових проміжків між вимірюваннями: 3 і 4 роки; 8 і 15 років; 11 і 14 років (відлік іде від моменту імплантації іонами все більшої маси відповідно)?

3. В роботі наводяться дані щодо наявності в епітаксійних плівках залізо-ітрієвого гранату достатньо (для оптичної мікроскопії) великих плоских трикутних та шестикутних кластерів. При цьому, без підтвердження їх складу результатами хімічного аналізу, а тільки посилаючись на препринт 80-х років, вказується, що це кластери іридію (з тиглю). У той же час, у кремнії, також вирощеному за методом Чохральського, появу схожих дефектів у тих самих площинах (111) інші автори пояснювали виходом на поверхню областей двійникування. Також залишився невисвітленим спосіб визначення малої, як стверджується, товщини цих кластерів.

4. В роботі немає жодного посилання на літературні джерела або власного пояснення щодо конкретної реалізації важливої для адекватного опису КДВ процедури врахування апаратної функції спектрометра.

5. Вплив дефектної структури підкладки через поля пружної деформації, що виникають через невідповідність періодів ґраток підкладки та плівки, на результати іонної імплантації в роботі частково обговорюється, однак, зворотній вплив радіаційних пошкоджень на дефектну структуру підкладки під час процесу старіння до уваги зовсім не приймається.

6. У текстах автореферату та дисертації міститься хибне без відсутніх там додаткових пояснень твердження щодо можливості опису в рамках узагальненої статистичної динамічної теорії дифракції в недосконалих монокристалах дифузного розсіяння за рахунок дефектів «будь-якої орієнтації та розмірів», хоча в даній роботі розглядаються дефекти лише певної орієнтації, а в літературних джерелах, звідки походить частина твердження про «будь-які розміри», такі слова використовуються лише як скорочення висловлювання про можливість розгляду дефектів з розмірами, що не обмежені зверху довжиною екстинкції. Крім того, і в цій теорії на розміри дефектів накладаються певні обмеження, наприклад, за фіксованої концентрації їх розмір не має

бути настільки великим, щоб порушувалося припущення про застосовність принципу суперпозиції полів зміщень атомів матриці навколо сусідніх дефектів.

7. Неімплантований кристал в роботі часто називають ідеальним, хоча для нього й знаходять параметри дефектів. Кутова ширина або довжина додаткової осциляційної структури потребує чіткого розмежування з кутовою відстанню між піком неімплантованої частини плівки та найвіддаленішим від нього піком осциляцій, оскільки лише кутове положення останнього визначається максимальним значенням деформації в імплантованій частині плівки, а на ширину області осциляцій може впливати ще й гострота/пологість розподілу деформації по глибині.

8. Дисертація і автореферат містять певну кількість друкарських помилок, іншомовних запозичень, неточних формулювань, пропусків слів та зайвого тексту. Так, наприклад, на багатьох сторінках зустрічається вираз «в загальному» замість «в цілому», також частим є некоректне використання слова «пезначний» у сенсі «значимий, але малий», на стор. 23 замість «загальне ребро» слід писати «спільне ребро», на стор. 29 слід прибрати розшифровування «вектора зсуву τ » як «(вектор Бюргерса)», на стор. 50 вираз для ефективного радіусу кластера наведено з зайвим множником перед квадратним коренем, на стор. 77 є посилання на відсутній рисунок, а стор. 80 містить зайвий фрагмент «продиференціювавши її, можна знайти величину максимальної відносної деформації:», на стор. 109 фраза «При наближенні зразка...» через випадкову заміну деяких слів стала беззмисловою; на рис. 4.21 і 4.32 відсутні деякі з аносованих у тексті залежностей, у підписі до рис. 4.36 «9» років слід замінити на «11».

Однак зроблені зауваження не стосуються основних результатів та висновків, що виносяться на захист, і не впливають на загальну високу оцінку роботи.

Результати роботи викладено у 8 статтях, з яких 6 опубліковано у виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та/або Web of Science. Вони також пройшли апробовано на багатьох конференціях. Автореферат повністю відображає основні положення дисертації.

Вважаю, що з огляду на актуальність, новизну, наукове і практичне значення отриманих результатів, дисертаційна робота Повх Марії Миколаївни «Природне старіння іонно-імплантованих шарів епітаксійних плівок та монокристалів гранату» повністю відповідає всім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, а її авторка заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент:

Завідувач відділу

електронної структури та електронних властивостей

Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор

С. Г. Леня

Підпис С. Г. Леня засвідчую:

Учений секретар

Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
кандидат фізико-математичних наук



С. В. Кочелаб

« 18 » листопада 2019 р.

