

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Биліни Івана Сергійовича

“Процеси росту, морфологія та термоелектричні властивості тонких плівок на основі плюмбум телуриду”

представлену на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Актуальність роботи. Одним із сучасних напрямків розвитку фізики є тонкоплівкове матеріалознавство. Це пов'язано з властивостями тонких плівок, які можуть суттєво відрізнятися від властивостей масивного матеріалу. Зокрема напівпровідникові тонкі плівки широко застосовуються при виробництві активних елементів мікроелектроніки та оптоелектроніки. Не менш важливим є застосування напівпровідникових тонких плівок в термоелектричних цілях. Суттєвий вплив на властивості тонких плівок має морфологія їхньої поверхні і за рахунок структурних особливостей можна змінювати їх термоелектричні характеристики.

Сучасні дослідження спрямовані саме на створення наноструктурованих термоелектричних матеріалів. Важливою складовою в отриманні тонких плівок із заданими властивостями є вивчення механізмів та процесів їхнього структуроутворення. На перший план постає питання вибору технології одержання тонких плівок, що забезпечить необхідні структурні та термоелектричні характеристики. В цьому сенсі, робота Биліни Івана «Процеси росту, морфологія та термоелектричні властивості тонких плівок на основі плюмбум телуриду» є **актуальним** науковим дослідженням, оскільки в ній представлено комплексний підхід для встановлення загальних закономірностей впливу технологічних факторів на процеси структуроутворення тонких плівок, а також встановлений взаємозв'язок структури із термоелектричними характеристиками.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. На основі теорії Ліфшица-Сльозова-Вагнера вперше показано, що для тонких плівок на основі PbTe характерна одночасна реалізація двох процесів росту – дифузійного та вагнерівського. Причому на початкових етапах осадження дифузійний процес росту є домінуючим, а на пізніх етапах осадження домінуючим процесом росту є вагнерівський, який відповідає за ріст наноструктур в нормальному до підкладки напрямку. Це твердження підтверджується відповідною зміною фактора форми нанокластерів.

2. Уперше для тонких плівок на основі PbTe із застосуванням методу водорозділу, здійснено статистичну обробку всіх нанокластерів на їхній поверхні та визначено залежність особливостей їхнього формування від різних технологічних факторів. Встановлено, що значення середніх висот h_c та діаметрів D_c поверхневих наноструктур ростуть пропорційно $\tau^{1/2}$, де τ – тривалість осадження.

3. Вперше для плівок на основі PbTe встановлено домінування фігур, симетричних відносно осей 2-го, 3-го, 4-го та 6-го порядків. Визначено, що підкладка із ситалу не задає певної орієнтації нанокристалітам, на відміну від підкладки із слюди, а на поверхні зразків виникають об'єкти, утворені в основному площинами куба, ромбічного додекаедра та їхніми поєднаннями.

4. Встановлено, що найбільшими значеннями термоелектричної потужності характеризуються плівки на початкових етапах осадження, коли розподіл за розмірами нанооб'єктів на поверхні є ще достатньо вузьким і в ньому не проявляється бімодальний характер, спричинений оствальдівським дозріванням.

Практична цінність роботи визначається можливістю використання одержаних результатів при розробці та вдосконаленні методів отримання напівпровідникових тонких плівок. Дослідження є цінним насамперед встановленими особливостями структуроутворення тонких плівок, що дає змогу оптимізувати технологічні чинники їх отримання, та цілеспрямовано контролювати властивості а з'ясовані оптимальні технологічні умови дозволяють отримати високі показники термоелектричної потужності. Встановлено, що в процесі отримання тонких плівок варто уникати настання стадії оствальдівського дозрівання, яка призводить до появи в плівці окремих структурних «гігантів» та бімодального розподілу за розмірами, що призводить до деградації структурної досконалості плівок і відповідно до погіршення термоелектричних характеристик.

Достовірність і ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій. Основні наукові положення, висновки та рекомендації дисертації є достатньо обґрунтованими. Достовірність отриманих результатів підтверджується комплексним використанням сучасних експериментальних методик одержання тонкоплівкового матеріалу. Дослідження поверхні тонких плівок проводилося сучасними методами атомно-силової мікроскопії. Дисертаційна робота І.С.Біліни пов'язана з тематикою наукових робіт, що виконувалися на кафедрі фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», а також в рамках міжнародного проекту «Термоелектричні матеріали та пристрої для енергозаощадження та підвищення безпеки» наукової програми НАТО «Наука заради миру та безпеки».

Значна кількість цікавих експериментальних результатів, які в роботі систематизовані та проаналізовані на сучасному рівні, їхня продумана інтерпретація свідчать про досить високу професійну кваліфікацію автора.

Обсяг та зміст дисертаційної роботи. За обсягом та змістом робота відповідає всім вимогам, що ставляться до дисертаційних робіт на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Вона складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаних джерел, викладена на 168 сторінках друкованого тексту, ілюстрована 78 рисунками і 19 таблицями.

У **першому розділі** висвітлено загальний стан досліджуваної теми. Проведено аналіз літературних даних, зокрема, зроблено аналіз робіт, присвячених вивченню особливостей фізико-хімічних властивостей даного матеріалу. Розглянуто різні теоретичні підходи до вивчення особливостей формування тонких плівок. Наведено аналіз літературних даних, що стосуються особливостей методології отримання тонких плівок та впливу технологічних умов отримання на їх структуру і властивості.

У **другому розділі** роботи здійснено опис технології отримання тонких плівок методами відкритого випаровування у вакуумі та «гарячої стінки». Розглядаються способи дослідження морфології поверхні за допомогою атомно-силової мікроскопії. Особливу увагу привернуто до особливостей проведення та аналізу розрахунків АСМ-зображень у програмному середовищі Gwyddion. Висвітлено методика вимірювання електричних параметрів тонких плівок.

Третій розділ присвячений аналізу морфологічних особливостей, процесів та кінетики росту, фактору форми поверхневих наноструктур тонких плівок на основі PbTe. Проведено статистичну обробку всіх наноструктур на поверхні тонкоплівкового матеріалу. Результати залежності основних структурних характеристик від технологічних параметрів інтерпретовано із позиції теорії Ліфшица-Сльозова-Вагнера, оствальдівського дозрівання та кінетичної теорії формування тонких плівок. Виявлено вплив підкладки на механізм зародження тонких плівок, а саме доведено що на слюді реалізується механізм зародження Странскі-Кристанова, а на ситалі плівки зароджуються за механізмом Вольмера-Вебера. Встановлено факт реалізації одночасно двох процесів росту тонких плівок. Зокрема показано, що на початкових етапах конденсації дифузійний процес росту є домінуючим, і він відповідає за латеральний ріст наноструктур на поверхні. Велика тривалість осадження призводить до збільшення частки вагнерівського процесу росту в загальному процесі формування плівки. Він відповідає за ріст наноструктур в нормальному напрямку. Дане твердження підтверджується відповідною зміною фактора форми нанокластерів, який зростає із збільшенням тривалості осадження.

Даний висновок підтверджується також значеннями відношення максимальних висот та діаметрів наноструктур на поверхні плівки до їхніх середніх висот і діаметрів відповідно. В роботі виявлено, що для більшості зразків відношення $h_M/h_c \approx 2$, що згідно теорії Ліфшица-Сльозова-Вагнера свідчить про реалізацію вагнерівського процесу росту, а відношення $D_M/D_c \approx 1,5$ що свідчить про реалізацію дифузійного процесу росту. Розраховано, що значення середніх розмірів поверхневих нанооб'єктів ростуть пропорційно $\tau^{1/2}$, де τ – тривалість осадження. Збільшення тривалості осадження призводить до зміщення розподілу за розмірами по осі розмірів поверхневих наноструктур в сторону більших значень. Поява бімодального розподілу на певному етапі осадження пояснено реалізацією процесу оствальдівського дозрівання.

У **четвертому розділі** досліджуються орієнтаційні особливості формування тонких плівок та простих кристалографічних форм об'єктів на їхній поверхні. Аналіз усереднених азимутальних та полярних кутів нанокристалітів методами дискретного перетворення Фур'є та із використанням автокореляційної функції показав домінування фігур, які є симетричні відносно осей 2-го, 3-го, 4-го та 6-го порядків. З'ясовано, що підкладки із ситалу не задають переважаючих орієнтаційних особливостей нанокристалітам, на відміну від підкладки із слюди. Виявлено, що на поверхні зразків утворюються об'єкти, утворені в основному площинами куба $\{100\}$ і ромбічного додекаедра $\{110\}$ та їх поєднаннями.

У **п'ятому розділі** розглянуто термоелектричні характеристики плівок $PbTe:Bi$, $PbTe-Bi_2Te_3$ і $PbTe:Sb$. Виявлено їхню залежність від технологічних параметрів та встановлений взаємозв'язок із структурними характеристиками плівок.

Встановлено що найбільшими значеннями термоелектричної потужності характеризуються плівки, коли розподіл за розмірами нанооб'єктів на поверхні є ще достатньо вузьким, і в ньому не проявляється бімодальний характер, спричинений оствальдівським дозріванням, яке призводить до появи в плівці окремих структурних «гігантів», що викликає деградацію структурної досконалості плівок і відповідно до погіршення термоелектричних характеристик.

Виявлено, що плівки, отримані на підкладках із слюди, характеризуються вищими показниками термоелектричної потужності $S^2\sigma$ ніж плівки, отримані на ситалі. Найвищі значення термоелектричної потужності $S^2\sigma$ є характерними для плівок із невеликою товщиною (в більшості випадків ~ 100 нм, але не більше ніж 500 нм), отриманих при відносно малій тривалості осадження. Структурною особливістю, що забезпечує високі показники термоелектричної потужності $S^2\sigma$ в тонких плівках є мале значення фактора форми, при якому

середні висоти поверхневих нанокластерів не перевищують 10 нм, а їхні середні діаметри – 30 нм. Найбільшою термоелектричною потужністю ($S^2\sigma = 76,8 \text{ мкВт/К}^2\text{см}$) серед всіх досліджуваних тонких плівок, отриманих при різноманітних технологічних параметрах характеризується плівка $\text{PbTe}+1\%\text{Bi}_2\text{Te}_3$ на слюді, отримана при температурі випарування $T_B = 700^\circ\text{C}$, температурі підкладки $T_{\text{П}} = 200^\circ\text{C}$ та тривалості осадження $\tau = 30 \text{ с}$, при яких товщина плівки становить 270 нм, середня висота наноструктур на поверхні становить $h_c = 7 \text{ нм}$, а середній діаметр $D_c = 29 \text{ нм}$.

Апробація результатів дисертації та повнота викладення наукових положень. Результати дисертації опубліковано у 40 наукових працях, з них 21 статтю опубліковано у фахових наукових журналах, 4 з яких – у наукових фахових виданнях, які включені до міжнародної наукометричної бази даних «Scopus», 19 тез доповідей наукових конференцій.

Публікації повною мірою висвітлюють основні наукові положення. Зміст дисертації відповідає її назві та поставленій меті. Автореферат дисертації достатньо повно та адекватно відображає основні положення дисертаційної роботи.

Зауваження до дисертаційної роботи.

1. По тексту роботи в багатьох місцях відсутні відступи після таблиць та рисунків, що приводить до затруднень в сприйнятті змісту роботи.
2. У таблиці 3.1 не вказано зміст всіх позначень структурних характеристик тонких плівок $\text{PbTe}:\text{Bi}$ (це має місце і для інших таблиць та формул). Чому час напилення (τ) в таблиці міняється в межах 240-900 с, а під таблицею зазначено, що час осадження (τ) задавали в межах від 3 до 120 с ?
3. В роботі не наведено методику оцінки шорсткості плівок та визначення полярних і азимутальних кутів поверхонь нанокристалів у парофазних конденсатах.
4. Аналізуючи рівняння 4 (автореферат, с, 6): $r_g/r_k = (2+x)/(1+x)$, де x – частка вагнерівського потоку у процесі росту кристалітів, робиться висновок, що при $x = 1$ ріст нанокластерів повністю контролюється коефіцієнтом об'ємної дифузії (дифузійний процес росту), а не швидкістю утворення хімічних зв'язків (вагнерівський процес росту).
5. В роботі приведені деякі результати X-променевої дифракції зняті в фокусуєчій геометрії (с. 40) де чітко видно паралельність площини (001) підкладки зі слюди та площини (111) напиленого PbTe , однак подальшого розвитку таких досліджень в дисертації немає.
6. Орієнтаційні особливості формування поверхневих структур в плівках доцільно було б доповнити текстурними X-променевими дослідженнями.

Висновок. Дисертаційне дослідження Биліни І.С. є завершеною науковою працею, реалізовано основні завдання дослідження та досягнуто мети. Результати дисертації достатньо повно представлені у фахових виданнях та апробовані на наукових конференціях. За науковою новизною робота цінною для розвитку тонкоплівкового матеріалознавства. Дисертаційна робота Биліни Івана Сергійовича "Процеси росту, морфологія та термоелектричні властивості тонких плівок на основі плюмбум телуриду" повністю відповідає вимогам, які висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук з спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Офіційний опонент, в.о завідувача кафедри металознавства та термічної обробки Інституту матеріалознавства та зварювання ім О.Є. Патона Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського» доктор фізико-математичних наук, професор

Мирослав Карпец

Підпис д. ф.-м. н., проф. М.В. Карпця засвідчую: В.о. заступника директора Інституту матеріалознавства та зварювання ім О.Є. Патона Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського» доктор технічних наук, доцент

Юрій Богомолов

