

Відгук
офіційного опонента на дисертацію Биліна Івана Сергійовича «Процеси
росту, морфологія та термоелектричні властивості тонких плівок на основі
плюмбум телуриду», поданої на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності
01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Актуальність теми дисертації

Фізичні явища, які відбуваються у тонких плівках вже тривалий час привертають увагу фізиків і не дивлячись на значну кількість отриманих теоретичних та експериментальних результатів залишаються ще у багатьох відношеннях не вивченими. Інтерес до них мотивується не лише фундаментальним значенням з точки зору нанофізики, а й прикладним інтересом, завдяки широкому спектру їхнього практичного застосування. Унікальні магнітні, електричні та теплофізичні властивості тонкопліткових матеріалів роблять їх перспективними і для подальшого впровадження для різних функціональних систем техніки і перш за все для перетворення світлової та теплової енергії в електричну. Принципово нові перспективи застосування стають реальними завдяки відкриттю нових ефектів на наномасштабному рівні, для реалізації яких необхідно здійснити комплекс наукових досліджень для того, щоб прогнозувати експлуатаційні характеристики ґрунтуючись на даних про структуру, хімічний склад та технологічні умови їх синтезу. Особливу групу такого типу матеріалів складають плівки з термоелектричними властивостями. Тривалий час їхнього пошуку призвів до значного прогресу, але сучасна наноелектроніка та інші галузі вже поряд з вже існуючими призвели до нових вимог, нагальне розв'язання яких потребує глибшого розуміння явищ та процесів, які відбуваються в них, а також до створення принципово нових технологій їх отримання.

Тенденції розвитку досліджень тонкопліткових матеріалів в останні роки дали змогу виокремити групу сплавів на основі телуриду свинцю. Наноструктуровані сплави на основі цього напівпровідникового інтерметаліду можуть бути суттєво модифіковані при додаванні інших елементів та шляхом використання нанотехнологій. З цього випливає, що дисертаційна робота Биліна І.С. «Процеси росту, морфологія та термоелектричні властивості тонких плівок на основі плюмбум телуриду» є актуальною.

Проведені автором дослідження були складовою частиною наукових проектів кафедри фізики та хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, а також міжнародних проектів. Предметом дослідження було вивчення структури поверхонь, механізмів зародження та процесів росту в тонких плівках на основі PbTe та їх термоелектричних властивостей.

Зваживши на сказане, можна вважати, що дослідження, проведені в рамках цієї дисертаційної роботи є *новими*, а її мета: встановлення закономірностей у процесах росту й особливостях структуроутворення тонких плівок на основі PbTe та виявлення впливу їхньої структури на комплекс термоелектричних властивостей, що визначає застосування цих матеріалів у мікро- та наноелектроніці, а також відновлювальній енергетиці.

Загальна характеристика роботи

В дисертаційній роботі Біліна І.С. наведена низка комплексних експериментальних результатів, які стосуються впливу модифікуючих домішок на структуру та термоелектричні властивості тонкоплівкового наноструктурованого телуриду плюмбуму, а також їх залежності від технологічних умов синтезу. Результати досліджень піддані аналізу з точки зору сучасних представлень про структуру тонких плівок та фізики термоелектричних явищ.

В **першому розділі** наведено глибокий та критичний аналіз виконаних наукових досліджень в напрямку теми дисертаційної роботи. Особливу увагу звернуто на технологічні особливості синтезу тонких плівок та їх впливу на структуру та термоелектричні властивості. Проаналізовано деталі фазових рівноваг та механізм зародження наноструктур на поверхні тонких плівок телуриду плюмбуму. Ознайомлення з текстом цього розділу свідчить про достатню обізнаність дисертанта в напрямку тонкоплівкових термоелектричних матеріалів. На основі детального аналізу і були сформульовані напрямки подальших досліджень.

У **другому розділі** здобувачем описано існуючі технології отримання тонких плівок PbTe, оцінені їхні відносні переваги та недоліки. Тут також розглянуто методики дослідження структури та вимірювання електричних властивостей. Проаналізовано вплив підкладки на процес росту плівки та формування на її поверхні нанокристалів. При цьому дисертантом проводилось X-променеве

дослідження процесу росту плівок PbTe, легованих Bi та Sb на підкладці зі слюди. Також детально описано методику вимірювання електричних параметрів напівпровідникових плівок на автоматизованій установці. Заслуговує уваги і методика визначення параметрів нанокристалічної структури плівок з даних вимірювань методом атомно-силової мікроскопії.

Таким чином, аналіз другого розділу роботи дає змогу стверджувати, що автор досить ґрунтовно ознайомився з основними методами синтезу тонких плівок, експериментального дослідження їхньої структури та термоелектричних властивостей, що дало змогу йому синтезувати якісні зразки і отримати достовірні експериментальні дані.

У **третьому розділі** розпочато виклад основних результатів дисертаційної роботи з аналізу морфології, кінетичних особливостей росту тонких плівок систем PbTe-Bi₂Te₃, PbTe-Bi, PbTe-Sb та CdTe. Процеси росту тонких плівок автором розглядаються на основі теорії Ліфшица-Сльозова-Вагнера, що дало змогу розрахувати часову зміну середніх розмірів нанокластерів і часову залежність функції розподілу за розмірами. В цьому розділі отримано важливі результати по залежності розмірів нанокристалів від технологічних параметрів осадження. Слід також відзначити те, що автор вдало застосував гістограми розподілу за розмірами для встановлення оптимальних значень часів осадження. Було встановлено залежність структурних характеристик плівок від матеріалу підкладки, що також є надзвичайно важливо для отримання плівок зі стабільними і прогнозованими характеристиками. Крім часу осадження в цьому розділі значну увагу приділено і такому важливому параметру як температура підкладки та температура випаровування. Загалом, врахування всіх основних параметрів осадження тонких плівок PbTe, а також плівок з домішками Bi і Sb дало змогу встановити механізм росту досліджуваних плівок і його залежність від параметрів осадження, що забезпечує умови для отримання плівок з необхідними термоелектричними властивостями.

У **четвертому розділі** продовжено вивчення залежності важливих характеристик досліджуваних тонких плівок від технологічних параметрів осадження. Зокрема представлено результати досліджень особливостей орієнтаційного структуроутворення нанокристалів на поверхні тонких плівок

систем PbTe-Bi₂Te₃, PbTe-Bi, PbTe-Sb. Встановлено залежність азимутальних та полярних кутів поверхневих структурних утворень від технологічних умов осадження плівок. Важливим висновком проведених досліджень є те, що домінуючими є фігури, симетричні відносно 2-го, 3-го, 4-го та 6-го порядків. З отриманих у цьому розділі результатів важливою також є встановлена відмінність орієнтаційного впливу на структуру нанокристалів плівок підкладок із слюди та ситалу.

П'ятий розділ є завершальним і містить результати досліджень термоелектричних властивостей тонких плівок на основі PbTe з домішками Bi, Bi₂Te₃ та Sb, отриманих на підкладках із слюди та ситалу. Важливим результатом досліджень у цьому розділі є встановлення взаємозв'язку між структурними характеристиками та термоелектричними властивостями. При цьому також встановлено умови осадження плівок, за яких спостерігається деградація структури, що і призводить до погіршення термоелектричних параметрів.

Таким чином робота Биліна І.С. є завершеною та комплексною, що містить результати, які поєднують технологію, структуру та термоелектричні властивості і сприяють поглибленню фундаментальних знань про наноструктуровані матеріали.

Достовірність результатів та ступінь обґрунтованості наукових положень

У дисертаційній роботі Биліна І.С. проведено дослідження структури та термоелектричних властивостей тонких плівок на основі сполуки PbTe. Плівки отримувались з допомогою сучасних технологій і супроводжувались контролем структурного і фазового стану добре апробованими фізичними методами. Дослідження структури та термоелектричних властивостей плівок проводилось з допомогою атомно-силового мікроскопа, X-променевого дифрактометра та спеціальної автоматизованої установки з використанням сучасних програмних пакетів. Аналіз отриманих результатів було проведено з використанням стандартного, загальновідомого підходу до опису загальних закономірностей формування тонкоплівкових структур на кристалічних та аморфних підкладках. Отже, достовірність одержаних результатів обумовлена застосуванням добре апробованих методик дослідження тонких плівок та методик аналізу результатів таких досліджень з використанням сучасного програмного забезпечення. Коректність результатів підтверджується їх комплексністю, повторюваністю,

узгодженням із результатами інших авторів. Моделі структури, отримані кількісні характеристики структурних параметрів, їх температурні залежності фізично обґрунтовані та добре узгоджуються з сучасними уявленнями про нанокластерну будову тонких плівок та їх термоелектричні властивості..

Наукова новизна

В розділах 3 – 5 здобувач описує нові результати, які отримані в ході виконання дисертаційної роботи. До найбільш важливих з них можна віднести такі:

1. Здобувач провів статистичну обробку параметрів нанокластерів на поверхні тонких плівок на основі PbTe та визначив залежність особливостей їх формування від технологічних параметрів осадження і показав що отримані закономірності можна узагальнити і на інші тонкоплівкові системи.

2. Показано, що тип підкладки впливає на механізм зародження плівок і процес формування наноструктурних одиниць на їх поверхні.

3. Встановлено, що максимальними значеннями термоелектричної потужності володіють плівки на початкових стадіях осадження, коли розподіл за розмірами наночастинок на поверхні плівки є достатньо вузький і не проявляється оствальдівське дозрівання.

Практичне значення результатів роботи і рекомендації щодо їх використання

Отримані в роботі результати про взаємозв'язок структурних особливостей плівок та їх термоелектричних властивостей з технологічними параметрами осадження дає змогу оптимізувати технологічні процеси отримання та прогнозувати їх властивості. Практичним результатом досліджень є те, що максимальні значення термоелектричної потужності серед досліджуваних матеріалів виявляють плівки PbTe + 1 мол.% Bi_2Te_3 , отримані на підкладці зі слюди. Тому результати даної дисертаційної роботи можуть бути використані у лабораторіях як ряду вищих навчальних закладів МОН України, так і дослідницьких установ НАН України, що займаються тонкоплівковими функціональними елементами. Крім цього, одержані результати важливі з точки

зору перспектив розробки нових термоелектричних матеріалів з покращеними експлуатаційними параметрами.

Апробація роботи

Наукові результати, які лежать в основі дисертації Биліна І.С., пройшли всебічну апробацію на низці наукових конференціях, у тому числі й міжнародних. Вони повністю відображені в 40 працях, у тому числі 21 статтю опубліковано у фахових наукових журналах, 4 з яких у виданнях, які включені до бази даних Scopus та 19-ти тез доповідей наукових конференцій. Автореферат і опубліковані роботи правильно відображають основний зміст дисертаційної роботи.

Зауваження до роботи

Однак робота, на мою думку, має деякі недоліки.

1. В роботі розміри нанокристалів визначались методом атомно-силової мікроскопії, але для підтвердження результатів доцільно було використати і метод X-променевої дифракції.

2. При аналізі структури нанокристалів PbTe не аналізується наскільки відрізняються їх структурні параметри від аналогічних параметрів відповідних масивних фаз.

3. В дисертаційній роботі висувається припущення про можливість впливу самоорганізації на процес формування структури орієнтованих пірамідальних утворень на поверхні підкладки, тоді як детальнішого вивчення цього явища не проводиться.

4. Автором детально аналізуються залежності параметрів структури та термоелектричних характеристик від температури осадження як для PbTe, так і при додаванні до нього Bi і Sb, але не аналізуються залежності цих параметрів від процентного вмісту легуючих компонент.

5. У списку використаних джерел наведено мало публікацій останніх років і тому невідомо чи такого типу дослідження стали менше актуальними чи просто автор не брав до уваги такі роботи.

6. У тексті дисертації є незначна кількість граматичних та стилістичних помилок і неточностей. Наприклад, в одних місцях написано мол.%, а в інших просто %.

Загальний висновок

Наведені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи. Вважаю, що дисертація Биліна І.С. є завершеною науково-дослідницькою роботою, у якій отримані нові науково-обґрунтовані результати.

Таким чином, за актуальністю тематики, за новизною отриманих результатів їх обсягом, достовірністю та обґрунтованістю, науковим і практичним значенням розглянута дисертаційна робота цілком відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12, 13 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 року (зі змінами внесеними згідно Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., №1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р.), а її автор Биліна Іван Сергійович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.15 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент,
завідувач кафедри фізики металів
Львівського національного університету
імені Івана Франка,
доктор фіз.-мат. наук, проф.



С. І. Мудрий

Підпис Мудрого С. І. підтверджую

Вчений секретар
Львівського національного університету
імені Івана Франка, доц.




О.С. Грабовецька

