

## ВІДГУК

офіційного опонента доктора фіз.-мат. наук, професора Зауличного Я. В. на дисертацію **Миронюка Дениса Валерійовича “Вплив деяких видів іонізуючого випромінювання на властивості плівок оксиду цинку”**, представлену до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Серед широкозонних напівпровідникових матеріалів, які є основою сучасного технологічного розвитку електроніки, світлотехніки, широко використовуються сполуки GaN, ZnO, SiC та різні гетероструктури на їх основі, оскільки ширина забороненої зони, близька до 3-х eV, дозволяє їм працювати при високих значеннях напруження електричного поля та температури (400-500 °C). Серед вказаних напівпровідників найбільш перспективним вважається ZnO, перевагами якого є поширеність у природі, низька вартість вихідних компонентів та нетоксичність. Його ширина забороненої зони 3,3 eV забезпечує прозорість у видимому інтервалі оптичного спектра, а енергії зв'язку екситонів стимулюють випромінювальні рекомбінації при кімнатній температурі. Однією із важливих характеристик ZnO, яка широко використовується у багатьох сферах акустики, безпроводного зв'язку, тощо є високий коефіцієнт електрострикції. Ряд досліджень монокристалічного оксиду цинку вказують на його більшу стійкість до деяких видів іонізуючого випромінювання у порівнянні з аналогами GaN, SiC та класичними напівпровідниками Si, Ge, GaAs і т. п.. Однак, зменшення розмірів елементної бази електроніки, особливо для космічних апаратів, оборонної техніки, роботів та пристроїв, які працюють в умовах високої радіації на ядерних об'єктах, зокрема на атомних електростанціях, потребує використання оксиду цинку у вигляді тонких плівок і планарних структур. Тому проведене в дисертації Миронюка Д. В дослідження впливу високих доз іонізуючого випромінювання на властивості плівок ZnO та інтерфейсів плівка-підкладка є безперечно **актуальним**.

Про **актуальність** виконаних в дисертації досліджень свідчить і те, що вони виконувалися за планами науково-дослідних робіт відділу фізики і технології фотоелектронних та магнітоактивних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України в рамках держбюджетних тем №0110U000143 “Фотоелектронні матеріали на основі легованих плівок ZnO” (2010-2012 рр.) №0113U000312 “Прозорі електропровідні плівки на основі легованого ZnO з підвищеною радіаційною стійкістю для фотоелектронних пристроїв” (2013-2015 рр.).

Дисертаційна робота Миронюка Д. В складається із вступу, 6-ти розділів, загальних висновків і списку цитованої літератури, який нараховує 116 посилань. Матеріал дисертації відображають 41 рисунок та 15 таблиць. Повний об'єм рукопису 120 сторінок машинописного тексту. За темою дисертації опубліковано 6 статей, 4 з яких входять до науко-метричних баз SCOPUS.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, чітко визначено мету та сформульовані задачі для її досягнення, показано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, зазначено особистий внесок здобувача.

В **першому розділі** дисертації проведений літературний огляд робіт присвячених кристалічній структурі, хімічному зв'язку, динаміці кристалічної ґратки, структурі енергетичних зон, фотолюмінесценції оксиду цинку та впливу на його властивості різних типів іонізуючого випромінювання. Автор детально описав структуру тетраедричного оточення катіонів цинку аніонами кисню, в яких міжатомна взаємодія забезпечується  $sp^3$ -гібридизованими і поляризованими зв'язками та їх розміщення в структурі цинкової обманки і вюрцити, а також розглянув їх точкові та просторові групи. Дисертант проаналізував ступінь іонності та величини ефективного заряду прийшов до висновку, що велике значення полярності зв'язку призводить до переваги структури вюрцити над структурою цинкової обманки, яка характерна для тетраедричних сполук з більш низькою полярністю. Відмічено також, що при гідростатичному тиску 10 ГПа ZnO переходить до

структури NaCl, а при  $P > 250$  ГПа до структурного типу CsCl. Оскільки в природі ZnO кристалізується в структурі вюрциту, то проведений розгляд відхилення відношення  $c/a$  від ідеального та послідовності позитивно заряджених іонів цинку і негативних аніонів кисню в площинах перпендикулярних до осі  $c$ , важливий для аналізу мод коливань та оптичних властивостей. Також висвітлені температурні залежності коефіцієнтів теплового розширення в паралельних та перпендикулярних напрямках до осі  $c$  є важливими для з'ясування причин виникнення напружень в різних кристалографічних напрямках.

Аналіз мод оптичних фононів притаманних ZnO та його зонної структури, тонкої структури спектра фотолюмінесценції, дозволив разом з особливостями кристалічної будови з'ясувати природу зміни люмінесцентних спектрів внаслідок опромінення отриманих автором плівок. Особливу увагу в літогляді приділено аналізу великої кількості робіт присвячених впливу іонізуючого  $\gamma$ -,  $\beta$ -випромінювання та потоків важких іонів на кристало-структурні і оптичні властивості монокристалів та плівок, створення в них дефектів, неоднорідностей, тощо. З проведеного аналізу літературних даних дисертант прийшов до висновку про відсутність комплексних досліджень впливу опромінення високоенергетичними електронами, швидкими важкими іонами на особливості мікроструктури, фононного спектру та люмінесценції. Логічна послідовність проведеного аналізу усіх характеристик обраного матеріалу дозволила автору сформулювати ідею та план досліджень виконаних в дисертації.

В другому розділі описані усі методи отримання та дослідження нелегованих та легованих кадмієм і алюмінієм плівок оксиду цинку. Детально розглянуті процес магнетронного розпилення, будова і принцип дії установок. Відмічено, що локалізація плазми в прикатодному просторі дозволяє отримати значно більшу густину іонного струму при менших робочих тисках газів, що забезпечує високі швидкості розпилення. Автор вказує, що осадження проводили в режимах постійного струму і напруги при температурі підкладки 150-250 °C та високочастотної напруги при  $T = 400$  °C.

Застосування рентгенівської дифракції дало можливість визначати за наведеними формулами мікрореформації в напрямках осей  $c$  та мікронапруження, структурну досконалість та розміри блоків ОКР. Фотолюмінесценція плівок досліджена при кімнатній температурі на сертифікованому обладнанні центру колективного користування "Раманівсько-люмінесцентна субмікронна спектроскопія". Спектри збуджувались He-Cd-лазером з довжиною хвилі 325 нм і аналізувались за допомогою потрійного спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000 та CCD-камери TE-1024x256 Andor (в діапазоні хвиль 200-1050 нм). Катодолюмінесценція (КЛ) вивчалась за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL 35C обладнаного системою КЛ Oxford Instrument Mono CL2. Описана процедура нанесення мідних контактів для вимірювання питомого опору плівок дозволила дисертанту отримати достовірні результати. Отримані автором плівки опромінювались високоенергетичними електронами на електронному прискорювачі мікротрон М-30 в інституті електронної фізики НАН України (м. Ужгород), а швидкими іонами  $\text{Xe}^{26+}$  на імпульсному циклотроні Ц-100 в Лабораторії ядерних реакцій ім. Флерова об'єднаного інституту ядерних досліджень (м. Дубна, РФ). Слід зазначити, що обладнання вказаних методів досліджень є сертифіковане.

Третій розділ присвячений вивченню впливу опромінення високоенергетичними електронами на кристалічну структуру та оптичні властивості отриманих автором плівок оксиду цинку. Важливим результатом, вважаю виявлене при опроміненні плівки до флюенсу  $10^{16}$  см<sup>-2</sup> зростання параметру  $c$  внаслідок розбухання кристалічної ґратки, за твердженням автора, через створення дефектів в результаті електронно-ядерних зіткнень. В той же час збільшення вдвічі часу опромінення з тією ж інтенсивністю, спричиняє зменшення параметру ґратки  $c$  до величини близької до такої у відпаленій плівці при 600°C. Дисертант стверджує, що це завдяки балансуванню між утворенням дефектів та їх відпалом.

Проведені в роботі дослідження спектрів фотолюмінесценції виявили різке зниження крайової емісії в ультрафіолетовій області, внаслідок опромінення плівки електронами зі збільшенням флюенса, що свідчить про зниження числа вільних екситонів та більш ніж трьохкратне зростання інтенсивності смуги випромінювання в оранжево-червоному діапазоні, яка породжена електронними переходами між зоною провідності та глибокими акцепторними ріннями міжвузельних іонів кисню. При цьому зростання відношення інтенсивності оранжево-червоної до крайової смуги емісії при флюенсі  $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  підтверджує збільшення числа міжвузельних атомів. Важливо те, що електронні переходи ідентифіковані на основі зонних розрахунків лінійним орбітальним методом повних потенціалів. Слід відмітити, що із поведінкою величини параметра ґратки  $c$  дещо узгоджується ширина фіолетової підсмуги, яка є наслідком переходу електронів з дефектних рівнів міжвузельного цинку у валентну зону, а її ширина після опромінення флюенсом  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  в 1,9 рази менша ніж в вихідній та опроміненій флюенсом  $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  плівках.

**Четвертий розділ** представленої дисертації присвячений впливу опромінення електронами на властивості прозорих провідних плівок ZnO:Al, осаджених при різних потужностях магнетрона. При цьому виявлені залежності інтенсивності (002)-лінії від потужності магнетрона з максимумом при 170 Вт та відношення  $I/d$  ( $d$  - товщина плівки) є однаковими. Ефект їх зростання до 170 Вт пов'язується з дефектами ґратки, які викликані збільшенням енергії іонів Zn, O і Al, при осадженні плівки, внаслідок чого виникає ефект зміцнення згідно роботам [76, 77], на які посилається автор. Посилаючись на ряд робіт [79-82] дисертант пояснює зниження інтенсивності (002)-лінії дифракції та  $I/d$  при підвищенні потужності магнетрона до 200 Вт рядом причин: 1) при більшій швидкості осадження атоми не встигають зайняти на підкладці стійкі положення для епітаксійного росту; 2) цинк не встигає провзаємодіяти з киснем і порушується стехіометрія ZnO. Усе це спричиняє різке збільшення генерації дефектів, що приводить до збільшення параметру ґратки  $c$ , які імовірно накопичуються в просторі між тетраедрами. Крім того, завдяки тому, що напруження стиску в площині плівки, яке виникає внаслідок відмінності періодів ґратки Si (100) і ZnO в значній мірі компенсується напруженням розтягу через відмінність термічних коефіцієнтів лінійного розширення, нагромадження вказаних дефектів, ще й в міжзеренних границях додатково спричиняє зростання параметру  $c$ , яке дещо зменшується внаслідок релаксації ґратки при опроміненні плівки потоком високоенергетичних електронів. Виміряний автором питомий опір плівок виявив незначне його зростання при збільшенні потужності магнетронного розпилення, проте він вдвічі зростає при опроміненні для потужності 170 Вт і спадає до величини неопроміненого зразка, отриманого при 200 Вт.

Розглянуті результати роботи дають можливість усвідомлено вибирати параметри синтезу цих плівок для роботи в умовах жорсткого  $\beta$ -випромінювання.

**В п'ятому розділі дисертації** викладені результати дослідження впливу опромінення швидкими важкими іонами Хе з енергією 167 MeV і інтенсивністю потоку  $3 \times 10^9 \text{ іон/см}^{-2}\text{с}$  до флюенсів  $10^{12}$  і  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  на структуру, коливальні та оптичні властивості плівок ZnO, осаджених при температурі 180°C методом реактивного магнетронного розпилення з потужністю 100 Вт на підкладках кремнію і сапфіру. Опромінення текстурованих вюрцитних плівок на Si, вісь  $c$  яких в рекристалізованих зернах вихідних плівок ZnO виявилась паралельною до площини підкладки, привело до втрати текстури, тоді як плівки, осаджені на сапфірі залишаються текстурованими, що є вельми цікавим результатом. На підставі аналізу ширини дифракційних ліній автор визначив розміри блоків ОКР і встановив їх зменшення внаслідок опромінення. Аналізуючи взаємодію високоенергетичних іонів з електронною системою кристалу дисертант дійшов висновку, що причиною цього є утворення латентних треків в аморфному або нанорозмірному стані, внаслідок локального плавлення і швидкого охолодження зразка на шляху проходження іона.

Слід відмітити, що параметри ґратки  $c$  вихідної та опромінебною до флюенсу  $10^{12} \text{ см}^{-2}$  плівок, осаджених на сапфір, в межах похибки такі ж, як і в монокристалічному ZnO, а збільшення флюенсу до  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  знижує цей параметр лише на 0,005 анстрема і зменшує ОКР з 34,1 до 23,4 нм, що пояснюється перекриттям треків іонів в плівці. Також варто звернути увагу на те, що АСМ-дослідження виявили збільшення шорсткості плівок внаслідок їх опромінення з чого зроблено висновок про деградацію у них морфології поверхні.

Як і при електронному опроміненні в спектрах фотолюмінесценції плівок, осаджених на кремнії і анатазі, внаслідок іонного опромінення зменшується інтенсивність крайової емісії в ультра фіолетовій області та зростає при збільшенні флюенсу в оранжево-червоній дефектній смузі. При цьому, на фоні останньої у вихідних плівках, напилених на анатаз, для електронного опромінення (3-й розділ), та особливо, осаджених на кремнії (5-й розділ, рис. 5.7), реєструються інтерференційні лінії, пов'язані з багаторазовим відбиванням випромінювання від границь шарів гетероструктури, енергетичні положення яких знаходяться в тих же інтервалах енергій на фоні збільшеної інтенсивності після опромінення. Цього не спостерігається для плівки, осадженої на сапфір для опромінення іонами Хе, оскільки в спектрі оранжево-червоної смуги вихідної плівки проявляється лише дуже слабо виражений вплив в діапазоні енергій фотонів (2,1-2,2) eV, а після опромінення важкими швидкими іонами його інтенсивність зростає і розділяються лише 3 максимуми замість 6-ти, як це спостерігалось в попередніх випадках. Вказана відмінність є дуже цікавим ефектом.

**Шостий розділ** дисертації присвячений дослідженню впливу опромінення швидкими важкими іонами на властивості плівок ZnO легованих малими концентраціями ізоелектронної домішки кадмію. Показано, що заміщення цинку атомами Cd практично не приводить до зміни параметру  $c$ , який в отриманій плівці на 0,015 нм менший ніж в об'ємному кристалі, тоді як опромінення іонами Хе<sup>26+</sup> спричиняє збільшення параметру  $c$  до значення в монокристалі. Зниження при цьому ширини (002) лінії вказує на збільшення ОКР та зменшення напружень. Автором це обґрунтовано передачею енергії від іонів електронній системі, яка через електронно-фононну взаємодію приводить до локального нагріву кристалітів і достатньо досконалої епітаксійної рекристалізації.

Досліджені дисертантом спектри комбінаційного розсіяння показали, що присутність слабкої моди  $E_1^{TO}$  підтверджує деяку розорієнтацію кристалітів відносно підкладки сапфіру. Виявлена ним незмінність цих спектрів після опромінення свідчить, що фононні моди ZnO і відповідні зв'язки не змінюються, а це вказує на досить високу стійкість плівок ZnO:Cd до опромінення швидкими важкими іонами.

Цікавим результатом є подвійне зростання інтенсивності спектру катодолюмінесценції внаслідок легування ZnO-плівки 0,4 ат.%-ми Cd і її розщеплення на 2 підсмуги після збільшення Cd до 0,5 ат.%-ів. Автор виявив, що опромінення іонами Хе<sup>26+</sup> кожної із 3-х плівок приводить до зниження інтенсивності їх спектрів майже вдвічі, а фіолетової підсмуги на 80%, очевидно за рахунок знищення міжвузельних атомів  $Zn_i$ , на домішкові рівні яких переходять електрони із стелі валентної зони.

Фактично всі дослідження є новими, отриманими автором вперше. Відмічені вище результати, на мій погляд, мають найбільш важливе значення та безперечно новизну. **Характеризуючи дисертаційну роботу Миронюка Д.В. в цілому**, можна стверджувати, що вона є завершеною науково-дослідною роботою, змістовна за послідовністю поданих результатів та їх теоретичним осмисленням, а отримані результати, висновки і рекомендації даної роботи в сукупності мають наукову цінність.

**Достовірність та обґрунтованість** отриманих результатів та висновків забезпечується аргументованою постановкою експериментальних та теоретичних задач, використанням комплексу електронно-мікроскопічних, спектральних та інших сучасних сертифікованих і фізично обґрунтованих експериментальних методик досліджень і

моделей досліджених явищ. Усі експериментальні результати отримані на основі загальноновизнаних методів, використання яких супроводжується ретельним аналізом можливих похибок.

**Практичне значення одержаних результатів** полягає перш за все в фундаментальному характері досліджень. Отримані в роботі результати можуть бути науковим підґрунтям для розробки технологічних процесів одержання плівок з наперед заданими оптичними та електрофізичними характеристиками, для розробки малогабаритних стійких до радіації елементів оптоелектроніки, сенсорних приладів, електронного обладнання військової техніки, тощо. Крім того, ці результати досліджень можуть бути рекомендовані до застосування в практиці наукових досліджень закладів та установ Національної академії наук України, таких, як Інститут проблем матеріалознавства, Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова, Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова, Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Національного технічного університету України "КПІ", Національного університету "Львівська політехніка", Львівського національного університету ім. Івана Франка та багатьох інших університетах і наукових установах. Основні результати роботи можна рекомендувати до впровадження у навчальному процесі на фізичних факультетах класичних університетів та Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут" при викладанні курсів фізики твердого тіла і сучасного матеріалознавства.

За результатами проведених при виконанні дисертаційної роботи досліджень автором **опубліковано 6** робіт, 4 з них опубліковані в виданнях, що входять до наукометричних баз даних 2 — статті в фахових виданнях, 10 — тези доповідей у матеріалах міжнародних конференцій. Представлені роботи та автореферат, в якому визначено **особистий внесок здобувача**, повністю відображають зміст та висновки дисертаційної роботи.

Аналіз дисертаційної роботи Миронюка Д.В. показав, що поряд з великим позитивним надбанням до роботи є деякі **зауваження**.

1. Оскільки в роботі проводиться розкладання люмінесцентних спектрів і аналізуються зміни ширини ліній в різних діапазонах енергій, то необхідно було в 2-му розділі вказати роздільну здатність спектрометрів  $\lambda/\Delta\lambda$  та точність визначення енергій точок спектру.

2. Вказане в 3-му розділі твердження про розбухання ґратки внаслідок утворення дефектів ґрунтується лише на зміні параметра  $c$ , данні про параметр ґратки  $a$  відсутні і не обговорюються. Тисяча секунд ( $\sim 20$  хв), протягом яких опромінюється плівка - досить великий час, для однакового прогрівання усієї плівки, яка до того ж охолоджується в парах рідкого азоту, для стабілізації температури. Тому незрозуміло, чому при 2000  $c$  опромінення, дефектів, що спричиняють розбухання стає значно менше ніж при 1000  $c$ , до того ж параметр ґратки  $c$  після флюенсу  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  дуже близький до такого в об'ємному кристалі, різниця між якими лише 0,006  $\text{Å}^\circ$ , що на кутах для (002)-лінії є в межах похибки. Крім того слід пояснити, що означає вислів електронно-ядерні зіткнення. Можливо це взаємодія з остовами атомів.

3. Слід було би з'ясувати чому (002)-лінія втричі нижча відносно лінії  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (006) після опромінення флюенсом  $2 \times 10^{16}$  ніж після  $10^{16}$ , що могло, разом із аналізом розширення (002)-лінії, прояснити причини зміни параметрів  $c$ .

4. Не проаналізоване звуження в 1,9 рази фіолетової підсмуги в спектрі плівки опроміненої з флюенсом  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  у порівнянні з вихідною та опроміненої при флюенсі  $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , яке симбатне з поведінкою параметру  $c$  про, що було відмічено при аналізі 3-го розділу.

5. Цікавий висновок про утворення латентного треку при проходженні іона в плівці, осадженій на Si та про перекриття треків в плівці, напilenій на сапфір, необхідно

би підтвердити електронно-мікроскопічними дослідженнями з високою роздільною здатністю. До того ж, в тексті п. 5.1 та таблиці 5.1 не подано даних про параметри ґратки.

6. Відмічену в 5-розділі відмінність тонкої структури вихідних плівок, напилених на анатаз, для різних опромінь варту було би проаналізувати і пояснити, так само, як і відмінність у них відношень інтенсивності крайової та дефектної смуг, оскільки автор на сторінках 88 та 89 лише вказує, що на фоні дефектної емісії записані інтерференційні лінії багаторазового відбиття випромінювання між плівкою та підкладкою.

7. Зустрічається ряд технічних упущень і помилок в тексті, наприклад, не усі скорочення і умовні позначення, які зустрічаються в тексті, внесені до переліку умовних позначень або розшифровані в тексті. Не вказано на яку інтенсивність нормувалась пікова чи інтегральна інтенсивність дифракційних ліній. В тексті дисертації відношення інтенсивності (002) дифракційної лінії до товщини плівок позначені  $h/d$ , а на рисунку як загально прийнято  $I/d$ . (стор. 69, 70, рис. 4.2). Не ддя усіх досліджених плівок вказані їх товщини.

Проте зроблені зауваження не впливають на важливість отриманих у дисертації Миронюка Д.В. результатів і не знижують її наукову цінність.

Оцінюючи дисертаційну роботу Миронюка Д.В. у цілому, слід підкреслити, що вона являє собою ґрунтовну наукову працю, в якій з достатньою повнотою викладено всі етапи отримання наукових результатів – від критичного розгляду значної кількості літературних джерел та опису методів отримання результатів, процедур їх аналізу і обґрунтування. Дисертація написана ясно і послідовно, при викладенні матеріалу зберігається логічний зв'язок між окремими частинами роботи. Оформлення роботи відповідає нормативам, прийнятим ДАК МОН України для кандидатських дисертацій. З аналізу роботи видно, що Миронюк Денис Валерійович є кваліфікованим фахівцем у фізиці твердого тіла.

Тому на мою думку, дисертаційна робота **Миронюка Дениса Валерійовича “Вплив деяких видів іонізуючого випромінювання на властивості плівок оксиду цинку”**, представлена до захисту на здобуття наукового ступеню кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07-фізика твердого тіла, відповідає критеріям ДАК МОН України щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата наук, а саме, пп. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567 із змінами (окрім п. 3), що внесені до постанов Кабміну України, затвердженими постановою Кабміну України від 12.09.2011 р. № 955, а **Миронюк Денис Валерійович** заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю **01.04.07 – фізика твердого тіла**.

Доктор фізико-математичних наук, професор  
Завідувач кафедри металознавства та термічної обробки  
Інженерно-фізичного факультету Національного технічного  
університету України “КПІ ім. Ігоря Сікорського”

Я.В. Зауличний

Підпис д.ф.-м.н., проф. Зауличного Я.В. засвідчую  
Вчений секретар НТУУ “КПІ ім. Ігоря Сікорського”

А.А. Мельниченко

