

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор ІМФ ім. Г. В. Курдюмова

НАН України

член-кор. НАН України

Валентин ТАТАРЕНКО



_____ 2024 р.

В И Т Я Г

з протоколу № 5 від 10 вересня 2024 р. засідання наукового семінару за науковими напрямками «Електронна структура та властивості металів і сполук на їх основі»,

«Наномасштабні та наноструктуровані системи»»

Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

БУЛИ ПРИСУТНІ: член-кор. НАН України Татаренко В.А., д.ф.-м.н., проф. Лізунов В.В., д.ф.-м.н. проф. Карбівський В.Л., д.ф.-м.н. Філатов О.В., д.ф.-м.н. Погорелов О.Є., к.ф.-м.н. Білоцька А.О., к.ф.-м.н. Короташ І.В., к.ф.-м.н. Грипачевський О.М., к.ф.-м.н. Тихонович В.В., к.ф.-м.н. Кукуста Д.О., та інші наукові працівники Інституту, загалом 24 чол.

СЛУХАЛИ:

Наукову доповідь аспіранта відділу фізики наноструктур Заїки Володимира Володимировича за матеріалами дисертаційної роботи “Синтез та фізичні властивості модифікованих тонких плівок та композитів на основі ZnO та кальцієвого аватиту”, представленої на здобуття наукового ступеня доктора філософії із спеціальності 105 – прикладна фізика та наноматеріали.

Тему дисертаційної роботи “Механізми формування та електронна будова моношарів металів” затверджено на засіданні Вченої ради Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України (протокол № 14 від “24” грудня 2020 року) та за результатами семінару, семінар рекомендував змінити тему на наступну “Синтез та фізичні властивості модифікованих тонких плівок та композитів на основі ZnO та кальцієвого апатиту” для затвердження на наступному засіданні Вченої ради Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України. Науковим керівником затверджено д.ф.-м.н., проф. Карбівського Володимир Леонідовича (протокол № 14 від “24” грудня 2020 року). Дисертаційну роботу виконано у відділі фізики наноструктур Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

У доповіді здобувач обґрунтував актуальність теми дисертації, сформулював мету та завдання дослідження, довів новизну одержаних результатів та їх практичне значення.

ПРИ ОБГОВОРЕННІ член-кор. НАН України Татаренко В.А., д.ф.-м.н., проф.

ПИТАННЯ ЗАДАЛИ: Лізунов В.В., д.ф.-м.н. Філатов О.В., к.ф.-м.н. Короташ І.В., к.ф.-м.н. Кукуста Д.О.

УХВАЛИЛИ: Висновок щодо дисертаційної роботи аспіранта Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова (м. Київ) Заїки В.В. у наступному формулюванні.

ВИСНОВОК

про наукову та практичну цінність дисертації

1. Актуальність теми та її зв'язок з планом основних науково-дослідних робіт

Актуальність досліджень тонких плівок оксиду цинку (ZnO) обумовлена як комплексом їхніх унікальних фізико-хімічних властивостей, так і широким спектром потенційних застосувань у якості: прозорих провідних електродів, електронного транспортного шару в сонячних комірках, активного елементу сенсорів газів та у п'єзоелектричних пристроях.

Однак, для того щоб потенційні застосування стали прикладними, все ще треба вирішити певний ряд задач, а саме: досягти покращення ряду оптичних, електронних та морфологічних властивостей і зменшення вартості процесу синтезу. Покращення властивостей можна досягти шляхом допування різними хімічними елементами та підбором умов синтезу, за яких отримані фізичні властивості задовольняли б ті, які потрібні для тих чи інших прикладних застосувань. Для радіочастотного магнетронного осадження зменшення вартості синтезу можна досягти виключенням стадії енергозатратного процесу запікання керамічної мішені шляхом отримання мішені за рахунок пресування порошків, що й було зроблено у цій роботі.

Досліджувані в роботі тонкі плівки на основі ZnO доповані алюмінієм або галієм або композитні плівки на основі ZnO з кальцієвим апатитом мають унікальні фізичні властивості, що поєднують в собі прозорість в оптичному діапазоні спектру з електропровідністю і низькою шорсткістю поверхні. Отже, дослідження змін в електронній будові як у допованих, так і у композитних плівках на основі ZnO та зв'язку між електронною будовою та фізичними властивостями необхідними для прикладних застосувань є актуальною задачею сучасної прикладної фізики та нанотехнологій.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, результати яких викладені у дисертаційній роботі, виконувались у відділі фізики наноструктур Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України згідно з індивідуальним планом роботи дисертанта. Вони узгоджуються з науковими напрямами відділу та мають змістовий зв'язок з тематикою держбюджетних науково-дослідних робіт, які фінансуються НАН України:

- «Функціональні структури перовскітних сонячних елементів на основі апатитоподібних сполук» (2022-2023 рр.), номер держреєстрації 0122U002423;
- «Сонячні елементи на основі перовскітів та апатитів» (2023-2024 рр.), номер держреєстрації 0123U100914;

Мета дослідження – Основна ціль даної роботи полягала у з'ясуванні впливу допування Al, Ga на електронну будову, морфологічні особливості та оптичні властивості, а також синтез композитних плівок з гідроксиapatитом, або вісмутом та дослідженні їх

електронної будови, оптичних властивостей та морфологічних особливостей з метою розширення їх функціональних застосувань.

На базі цього вирішувалися наступні основні задачі:

1. Дослідження електронної будови плівок ZnO в залежності від кількості допованих елементів Al та Ga та встановлення характеру хімічних зв'язків допованих та композитних плівок на основі ZnO.
2. Виявлення впливу допування на оптичні властивості плівок та з'ясування змін у значенні ширини забороненої зони.
3. Дослідження змін в морфологічних особливостях в залежності від кількості допуючого елементу, а також величини потоку осадження.
4. Синтез композитів на основі ZnO з гідроксиапатитом та вісмутом, та дослідження їх електронної будови, оптичних властивостей та морфологічних особливостей.
5. Пошук перспективних композитів та з'ясування впливу методів обробки на їх електронну будову.

2. Особистий внесок автора в одержання наукових результатів

Дослідження, результати та висновки, що представлені в дисертації та виносяться на захист, виконані та сформульовані особисто автором. До них належать аналіз літературних даних, вирішення поставлених задач зі створення матеріалів, їх експериментального дослідження з метою встановлення зв'язку між електронною будовою, та фізичними властивостями композитів. Автор брав участь в інтерпретації одержаних результатів, написанні, оформленні та підготовці до друку статей і тез доповідей, в яких висвітлено основні результати дисертаційної роботи.

Разом з науковим керівником було сформульовано мету та план експериментальних досліджень, проведено отримання рентгенівських фотоелектронних спектрів. В обговоренні та інтерпретації результатів брали участь Карбівський В.Л. та Курган Н.А. Дослідження електрофізичних властивостей проводились за участі Калинюка О.А.

3. Ступінь достовірності результатів, обґрунтованість наукових положень та висновків, сформульованих в дисертації

Достовірність отриманих результатів у роботі досягається за рахунок використання високочутливих експериментальних методів дослідження та застосування комплексу незалежних експериментальних та теоретичних методів, результати яких погоджуються між собою.

Сформульовані в дисертаційній роботі наукові положення та висновки є обґрунтованими і аргументованими і не суперечать сучасним науковим уявленням та фактам.

4. Ступінь новизни результатів, одержаних в дисертації

В рамках виконання дисертаційної роботи одержано наступні основні нові наукові результати.

1. Встановлено, що морфологічні характеристики поверхні плівок ZnO мають суттєву залежність від концентрації допанта та густини потоку при отриманні плівок. Так при допуванні Al починаючи з ~ 0.2 ат. % спостерігається коалесценція зерен. При збільшенні концентрації Al до 0.5 ат. % відзначається значне збільшення розміру зерен до ~ 100 нм. Подальше збільшення концентрації Al до 0.8 ат. % не супроводжується ростом розміру зерен. Збільшення величини потоку при нанесення шляхом зміни потужності магнетрона зі 100 Вт до 120 Вт для недопованих плівок ZnO призводить до коалесценції зерен.
2. Для всіх складів плівок спостерігається текстурований ріст плівок вздовж вісі c з малим відхиленням від нормалі до поверхні плівки. Столпчастий характер росту нанокристалів однозначно вказує на те, що морфологічні особливості тонких плівок ZnO формуються ще на етапі нуклеації. Методом високо вакуумної зондової тунельної мікроскопії з атомною роздільною здатністю виявлено, що нанозерна плівки в свою чергу складаються з більш дрібних утворень розмірами 4-6 нм.
3. Допування Al та Ga супроводжується зсувом рівня Фермі зі стелі валентної зони у зону провідності. (ефект Бурштейна-Мосса). Окрім того, спостерігається поява додаткових станів у валентній зоні в околі -5.0 еВ. Ці стани утворені O $2p$ та Zn $3d$ орбіталями і виникають через збільшення гібридизації, що супроводжується зміною кристалографічних параметрів.
4. Композити на основі ZnO та Ca-ГАП у співвідношенні 3:1 зберігають електропровідність. Утворюються аморфні наноструктури з незначною текстурованістю. Спостерігаються поверхневі нанокластери з характерним розміром ~ 10 нм. Встановлено збереження балансу хімічних зв'язків кальцій-кисень та цинк-кисень.
5. Модифікація тонких плівок ZnO Bi супроводжується зміною морфологічних особливостей плівок. Встановлено знаходження Bi у двох хімічних станах, а саме – металевому та Bi_2O_3 . При досягненні 6.0 ат. % вісмуту у плівці ZnO, вісмут знаходиться переважно в хімічному стані близькому до Bi_2O_3 .

5. Наукова та практична цінність одержаних автором результатів

Результати досліджень, які представлено в дисертації, є важливими з наукової точки зору завдяки встановленню взаємозв'язку між електронною будовою та фізичними властивостями тонких плівок на основі ZnO. Вони мають високе практичне значення, оскільки цим плівкам притаманна прозорість в оптичному діапазоні спектру в поєднанні з електропровідністю, що дозволяє використовувати їх в якості прозорих провідних електродів, та в якості електронного транспортного шару в сонячних комірках.

6. Перелік робіт, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. V. Karbivskyy, N. Kurgan, M. Huntush, A. Romansky, L. Karbivska, **V. Zaika**, Spectral and quantum mechanical investigation of calcium apatites isomorphically substituted in the anionic sublattice, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **264**: 147316 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2023.147316>

2. **V.V. Zaika**, V.L. Karbivskii, E.V. Sachuk, L.I. Karbivska, N.A. Zueva, V.H. Kasiyanenko, A.I. Sobolev, S.I. Shulyma, N.K. Shvachko, V.O. Zazhigalov, Influence of ultrasonic and mechanochemical treatment on the electronics structure of functional composite TiO_2 and ZrO_2 , *Functional Material.*, **30**, No. 1: p. 55-59. (2023). <https://doi.org/10.15407/fm30.01.55>
3. **B.B. Zaika**, Н.К. Швачко, Морфологічні, оптичні властивості та електронна будова тонких плівок ZnO допованих алюмінієм, *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології.*, **21**, No. 1: p. 11-20. (2024). <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2024.1.300942>
4. **V.V. Zaika**, N.K. Shvachko, V.H. Kasiyanenko, V.L. Karbivskyu, V.O. Moskaliuk, I.V. Sukhenko, A.P. Soroka, The influence of aluminium on the morphological, optical properties and electronic structure of ZnO thin films, *Functional materials.*, **31**, No. 2: p. 185-198. (2024). <https://doi.org/10.15407/fm31.02.185>
5. **V.V. Zaika**, N.K. Shvachko, V.L. Karbivskyu, V.H. Kasiyanenko, I.V. Suhenko, and A.P. Soroka. Nanostructured ZnO thin films obtained by radio frequency magnetron sputtering, *Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologiyi.*, **22**, No. 2: p. 229-238. (2024). <https://doi.org/10.15407/nnn.22.02.229>

7. Матеріали дисертації доповідались на наступних конференціях:

- Основні результати дисертаційної роботи було представлено на наступних конференціях:
1. **Zaika V.V.**, Sachuk O.V., Karbivskii V.L. Effect of alternative treatments methods on the electronic structure of $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$. International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO 2022), с. 71.
 2. **Zaika V.V.**, Shvachko N.K., Karbivskyu V.L. Electronic structure of zinc oxide thin films doped with nitrogen and fluorine. International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO 2023). с. 488-489.
 3. **Zaika B.B.**, Швачко Н.К., Карбівський В.Л. Радіочастотне нанесення наноструктурованих тонких плівок цинк оксиду. Конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології» (CMMT-2023). с. 36.
 4. **V.V.Zaika**, N.K. Shvachko, I.V. Sukhenko, V.L. Karbivskyu, Aluminium doped ZnO thin films. IV International Conference «Condensed matter & low temperature physics 2024» с.143.
 5. **V.V. Zaika**, N.K. Shvachko, V.L. Karbivskyu, I.V. Sukhenko, Electronic structure of nanostructured ZnO thin films doped with aluminum. Ukraine conference with international participation «Chemistry, physics and technology of surface 2024». с. 175.
 6. **B.B. Zaika**, Н.К. Швачко, В.Л. Карбівський, І.В. Сухенко, В.О. Москалюк, Морфологічні та оптичні властивості тонких плівок ZnO допованих алюмінієм. Конференція молодих вчених «Лашкарівські читання — 2024». с. 53

7. Zaika V.V., Shvachko N.K., Karbivskyy V.L., Sukhenko I.V., Morphological features of gallium-doped nanostructured ZnO thin films. International research and practice conference «Nanotechnologies and Nanomaterials» (NANO-2024). с. 438.

Опубліковані у відкритому друці результати Заїки В.В. відповідають темі та змісту дисертаційної роботи «Синтез та фізичні властивості модифікованих тонких плівок та композитів на основі ZnO та кальцієвого апатиту».

Науково-технічна експертиза дисертації Заїки В.В. (виконана за допомогою програмних засобів вільного доступу, зокрема, <https://my.plag.com.ua/>) показала, що дисертація є оригінальною роботою без елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень.

За своїм змістом дисертація Заїки В.В. є завершеною науково-дослідною роботою, яка виконана на високому науковому рівні, за новизною отриманих результатів, теоретичною та практичною цінністю, змістом та оформленням повністю відповідає вимогам до дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії та відповідає спеціальності 105 – прикладна фізика та наноматеріали.


Враховуючи викладене вище, семінар рекомендує дисертаційну роботу аспіранта відділу фізики наноструктур Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України Заїки В.В. «Синтез та фізичні властивості модифікованих тонких плівок та композитів на основі ZnO та кальцієвого апатиту» до захисту на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – «прикладна фізика та наноматеріали» у разовій вченій раді в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Вченій раді ІМФ НАН України утворити разову спеціалізовану вчену раду у складі:
Голова ради: д.ф.-м.н. Шиванюк Владислав Миколайович;
Рецензенти: д.ф.-м.н., проф. Рудь Олександр Дмитрович, к.ф.-м.н. Дякіп Максим Володимирович;
Опоненти: д.ф.-м.н., проф. Хижун Олег Юліанович (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України), д.ф.-м.н., проф. Семенко Михайло Петрович (Київський національний університет імені Тараса Шевченка).

Голова семінару
Член-кор. НАН України,
доктор фіз.-мат. наук, проф.



Т.в.о. секретаря семінару
к.ф.-м.н.

 Валентин ТАТАРЕНКО

 Світлана Смоляк