

Історія наукової школи з фізико-хімічних проблем напівпровідникового матеріалознавства Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Наукові інтереси до питань фізики і технології тонких напівпровідникових плівок були започатковані Дмитром Фреїком ще у 1964 році під час навчання в аспірантурі Львівського університету імені Івана Франка за пропозицією його наукового керівника проф. Ярослава Дутчака, завідувача кафедри рентгенометалофізики. Тоді разом із проф. Миколайчуком О.Г., науковим співкерівником, проводились дослідження структури тонких плівок халькогенідів ртуті, сульфідів кадмію і цинку методами електроннографії. Результати досліджень були опубліковані в „Українському фізичному журналі” та „Кристалографії”.

Особлива прив'язаність до тонких плівок халькогенідів олова (SnTe , SnSe , SnS) пов'язана з відрядженням Фреїка Д.М у м. Баку разом із проф. Дутчаком Я.Й. з приводу захисту його докторської дисертації. Азербайджанські колеги подарували синтезовані злитки цих сполук, які їй послугували для вирощування тонких плівок із парової фази вакуумними методами. Набутий попередній експериментальний досвід дав змогу за короткий проміжок часу асп. Фреїку Д.М. провести комплексні дослідження структури і властивостей плівок халькогенідів олова. Одержані результати були узагальнені в кандидатській дисертації Фреїка Д.М. “Структура і електрофізичні властивості деяких напівпровідникових сполук $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ і $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ у тонких плівках” (Львів, 1968). Так завершився перший етап робіт із тонкоплівкового матеріалознавства.

Другий етап із 1968 р. розпочався вже в Івано-Франківському педагогічному інституті (тепер – Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника), до якого повернувся Фреїк Д.М. після закінчення аспірантури. Тут необхідно було починати все заново – створити колектив, придбати устаткування, розробити технологію і методи дослідження. Новий напрям наукових робіт підтримали кандидат педагогічних наук, доцент Гайдучок Г.М., інженери Войтків В.В., Олесків С.П., студенти Возняк О.М., Максим'як Л.Б., Ключевський П.П. Це був романтичний період. Налагоджувалися творчі зв'язки з науковими і навчальними закладами та виробничими підприємствами України в тоді ще Радянському Союзі. Основним досягненням створеної молоді наукової школи слід вважати запропонований новий напрям подальших наукових досліджень. Він стосувався розробки технології тонких плівок твердих розчинів на основі сполук $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ та всебічного дослідження особливостей формування їх структури та фізичних властивостей. Серед перших успішних учнів варто відзначити проф. Галушак М.О., доц. Бродин І.І., доц. Солоничного Я.В., доц. Костика Б.Ф. Значний внесок у проведенні досліджень на перших етапах виконання робіт внесли доц. Белей М.І. та ст.н.сп. Масляк М.Т. Особливо сприяли проведенню наукових досліджень широким фронтом (вирощування плівок, дослідження їх морфології поверхні та структури, визначення основних зонних параметрів на основі вивчення кінетичних явищ) технологічні розробки інж. Нича Б.А. та доц. Павлюка М.Ф. У 80-90 рр. ХХ ст. успішно виконали і захистили кандидатські дисертації Галушак М.О. (Львів, 1977), Бродин І.І. (Львів, 1978), Олесків С.П. (Львів, 1982), Солоничний Я.В. (Чернівці, 1982), Костик Б.Ф. (Чернівці, 1983), Шперун В.М. (Львів, 1983), Перкатюк І.Й. (Львів, 1985), Межиловська Л.Й. (Львів, 1990). Особливо слід відзначити плідне науково-виробниче і товариське співробітництво з „Позитрон” – тоді передовим підприємством мікроелектроніки СРСР. Значні технологічні можливості заводу сприяли розв'язанню прикладних аспектів, про що свідчать дисертаційні роботи головного технолога Остапчука А.І. (Львів, 1989), начальника центрально-заводської лабораторії Школьного А.К. (Львів, 1990) та генерального директора заводу Августимова В.Л. (Кишинів 1988). У лабораторіях університету вперше проведені дослідження активних елементів оптоелектроніки на основі плівок халькогенідів свинцю за участю проф. Чобанюка В.М. (Львів, 1988), доц. Добровольської А.М. (Чернівці 1996), Ткачука Р.З., які забезпечували методичні та теоретичні аспекти. Технологічні деталі були реалізовані доц. Павлюком М.Ф. та інж. Ничем Б.А. разом зі доц. Школьним А.К. і доц. Остапчуком А.І. (завод „Позитрон”) та співробітниками (доц. Межиловська Л.Й., к.ф.-м.н. Огородник Я.В. (Чернівці, 1993), доц. Салій Я.П. (Чернівці, 1994 р.), які виконали важливий цикл робіт із вивчення впливу радіаційного опромінення на структуру, електричні властивості і деградаційні

процеси в тонких плівках $A^{IV}B^{VI}$, а також оптимізації параметрів великих мікросхем на основі кремнію. Необхідно зауважити, що для цієї мети була створена окрема радіаційна лабораторія на заводі «Позитрон». Теоретичний аналіз радіаційного дефектоутворення у плівках сполук $A^{IV}B^{VI}$, розроблений у роботах доц. Салія Я.П., в яких на основі запропонованих кінетичних рівнянь і моделі взаємної рекомбінації френкелівських пар пояснено залежності концентрації носіїв заряду в радіаційно опромінених альфа-частинками тонких плівках $A^{IV}B^{VI}$ від дози опромінення та температури ізохронного відпалу. Визначено енергії активації процесів і порядок реакції. На основі цих даних, а також нових результатів Салія Я.П. у 2011 р. захистив докторську дисертацію на тему «Формування підсистеми дефектів структури і електронні властивості плівок сполук IV-VI» (м. Івано-Франківськ). Науковий консультант – проф. Фреїк Д.М. Крім того, прикладні аспекти тонкоплівкового матеріалознавства сполук $A^{IV}B^{VI}$ були конкретизовані в дисертаційних роботах доц. Белея М.І. (Чернівці, 1996), доц. Шепетюка В.А. (Львів, 1998), доц. Запужляка Р.І. (Івано-Франківськ, 1999). На всіх етапах виконання робіт особлива увага приділялася технології тонких плівок – проф. Прокопів В.В. (Чернівці, 1996), доц. Лоп'янка М.А. (Івано-Франківськ, 1999). Це, зокрема, стосується розробок різних вакуумних методик вирощування плівок із парової фази, а також математичного планування і оптимізації багатфакторного експерименту.

Тепер про третій етап досліджень, який вже, починаючи з 1993 р., був також чітко окреслений. Основний науковий напрямок робіт пов'язаний із дослідженнями дефектної підсистеми, моделюванням домінуючих точкових дефектів при вирощуванні тонких плівок $A^{IV}B^{VI}$ та їх легуванні, взаємодії із зовнішнім середовищем. Так, зокрема, для пояснення експериментальних результатів запропоновано реалізацію у плівках складного спектру зарядових станів точкових дефектів у катіонній підгратці та необхідність врахування внутрішніх напружень і впливу на них роду підкладок. З'ясовано механізм утворення металічної фази у квазірівноважних умовах осадження, що пов'язаний із дисоціацією сполук при випаровуванні і накопиченні міжвузлових атомів металу в локальних областях плівки. Розроблено моделі і механізми утворення власних і домішкових точкових дефектів у легуваних плівках халькогенідів свинцю. На основі квазіхімічного і термодинамічного аналізу показано, що легуюча дія домішки елементів III групи в епітаксійних плівках добре описується в рамках явища самокомпенсації. Визначено константи рівноваги та ентальпії утворення дефектів. Створена фізична модель для пояснення механізму утворення двошарової р-п-структури в ізотермічно відпалених у вакуумі та атмосфері кисню плівках халькогенідів свинцю на основі уявлень про генераційно-рекомбінаційний механізм та амбіполярну дифузію вакансій халькогену і електронів за умови заміщення халькогену киснем з утворенням вакансій свинцю і входження іонів кисню у міжвузловину.

На основі цих робіт, виконаних у співавторстві з проф. Рувінським М.А., доц. Прокопівим В.В., доц. Салієм Я.П., захищено ряд кандидатських дисертацій (Ліщинський І.М. (Чернівці, 1997), Матеїк Г.Д. (Луцьк, 1998), Пиц М.В. (Івано-Франківськ, 2001), Павлюк Л.Р. (Івано-Франківськ, 2002), Рувінський Б.М. (Івано-Франківськ, 2003), Фреїк А.Д. (Луцьк, 2004), Калитчук І.В. (Івано-Франківськ, 2004) Гамарник А.М. (Івано-Франківськ, 2005). Докторська дисертація Галушак М.О. "Механізми дефектоутворення та модифікація властивостей напівпровідникових плівок сполук $A^{IV}B^{VI}$ " (Суми, 2004) підсумовує результати проведених досліджень. Науковий консультант – проф. Фреїк Д.М.

Окремо слід відзначити роботи, пов'язані із вивченням напрямлених неоднорідностей у структурі та електричних параметрах, що виникають у плівках при їх вирощуванні та під впливом зовнішніх полів (доц. Довгий О.Я., Івано-Франківськ, 2012), розмірних ефектів (к.ф.-м.н. Калинюк М.В., Івано-Франківськ, 2000). Виконані роботи, що стосуються дослідження особливостей явищ переносу і механізмів розсіювання носіїв струму у кристалах і плівках сполук $A^{IV}B^{VI}$ (доц. Никируй Л.І., ст.н.сп. Дзундза Б.С., Пасічняк В.Ф., к.ф.-м.н. Кланічка Ю.В., асп. Яворський Я. С., н.сп. Дзумедзей Р.О.) та епітаксійних двошарових гетероструктурах (ст.н.сп. Соколов О.Л.). Не можна не відзначити і нову добу фізики вже ХХІ ст. – нанофізику. Це складає вже четвертий етап у наукових пошуках школи. Над розробкою нових нанотехнологій і наноматеріалів працюють докторанти Лоп'янка М.А., Яцишин Б.С., аспіранти Гриджук М.Я., Никируй Р.І., Харун Л.Т., Юрчишин І.К., Ткачук А.І. Криницький О.С., Лисюк Ю.В. У цьому

аспекті слід відзначити докторську дисертацію Яцишина Б.П. «Фізико-хімічні критерії модифікації нанорозмірних плівок систем (Sc, La, Y, H₂) – (Fe, Co, Ni) – Ge для сенсорних пристроїв» (Львів, 2010) за науковою консультацією проф. Фреїка Д.М. Ці дослідження продовжуються, є нові ідеї, необхідно шукати можливості їх практичної реалізації.

Поряд із основним, традиційним, напрямком наукових досліджень із проблем тонкоплівкового напівпровідникового матеріалознавства, ведуться й інші роботи. Серед них слід відзначити вивчення транспортних явищ у напівпровідникових кристалах, які успішно започаткував доц. Никируй Л.І. (Луцьк, 2004) і продовжує його учень Роман Дзумедзей. Крім того, досить успішним досягненням наукової школи є вивчення кристалохімії точкових дефектів у кристалах $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$ і твердих розчинів на їх основі. Перші роботи були започатковані разом із проф. Прокоповим В.В. У подальшому під їх керівництвом виконано ряд дисертаційних робіт: Михайльонка Р.Я. (Івано-Франківськ, 2004), Писклинець У.М. (Івано-Франківськ, 2005), Бойчук В.М. (Івано-Франківськ, 2005), Дмитрів А.М. (Івано-Франківськ, 2006), Іванишин І.М. (Івано-Франківськ, 2006), Галюк О.В. (Івано-Франківськ, 2007), Борик В.В. (Івано-Франківськ, 2010), Прокопів В.В. (мол.) (Івано-Франківськ, 2011), Гургула Г.Я. (Івано-Франківськ, 2011), Туровська Л.В. (Івано-Франківськ, 2012). Цей напрям наукових досліджень поглиблюють вже кандидати хімічних наук Гургула Г.Я., Туровська Л.В. та асп. Вадюк М.П. Особливо слід відзначити перспективні роботи із термодинаміки точкових дефектів, що здійснюються за керівництва к.х.н., ст.н.сп. Горічка І.В. та його вихованців Дикун Н.І. (Львів, 2011), Шевчук М.О. (Івано-Франківськ, 2012), Юрчишин Л.Д. (Івано-Франківськ, 2013), а також квантово-хімічні підходи які реалізовує асп. Паращук Т.О. (науковий керівник проф. Чобанюк В.М.). У зв'язку із появою нових методів дослідження, зокрема атомно-силової мікроскопії (АСМ) ведуться поглиблені дослідження процесів зародження та механізмів росту наноструктур на основі халькогенідів металів другої та четвертої груп Періодичної таблиці (проф. Салій Я.П., доц. Ліщинський І.М., к.ф.-м.н. Бачук В.В., асп. Біліна І.С., викл. Фреїк І.М.). Відзначені роботи здійснюються разом із Інститутом фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (П. Летвин, О. Литвин) та Львівським національним університетом імені Івана Франка (С. Мудрий). не можна не відзначити і значні міжнародні зв'язки (Росія, Білорусь, Туреччина, Франція, США) учнів школи завдяки наполегливій і плідній роботі у цьому напрямку Любомира Никируя та Романа Дзумедзея.

Серед молодих магістрантів і студентів, що прагнуть долучитися до науки під керівництвом проф. Фреїка Д.М. і його учнів слід відзначити В. Маковишина, Б. Волочанську, Н. Фреїк, Р. Лецина, С. Бардашевську, Т. Вінтоняк, Т. Гевак, О. Костюк, І. Гаталу, О. Надрагу, В. Марусяка, Р. Яворського.

Наукова школа з фізико-хімічних проблем напівпровідникового матеріалознавства росте як кількісно, так і якісно, іде у ногу з вимогами часу. Попереду нові відкриття, успіхи! Щастя Вам у всьому!

Володимир Чобанюк

Проректор Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника,
учень проф. Фреїка Д.М.

13.03.2013 р. м. Івано-Франківськ

**Хронологічний фотоекскурс
наукової школи з фізико-хімічних проблем напівпровідникового
матеріалознавства Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника**



Перша установка для вимірювання електричних параметрів напівпровідникових плівок (1969 р.).



Дослідження структури тонких плівок проводить Д.М. Фреїк (1970 р.).



Одна із перших саморобних вакуумних установок для вирощування тонких плівок (1969 р.).



Перші співробітники наукової школи з проблем тонкоплівкового матеріалознавства.
Зліва на право: Фреїк Д.М., Бродин І.І.,
Нич Б.А., Масляк М.Т. (1969 р.).



Загальний вигляд лабораторії електрофізичних вимірювань (1979 р.).



Колектив лабораторії фізики тонких плівок. Зліва на право: перший ряд – Масляк М.Т., Фреїк Д.М., Качанівська Л.І.; другий ряд – Солоничний Я.В., Костик Б.Ф., Нич Б.А., Шперун В.М., Прокопів В.В. (1978 р.).



Перші студенти-науковці. Зліва на право: Максим'як Л., Ключевський П. та Фреїк Д.М. за обговоренням результатів досліджень (1971 р.).



Співробітники лабораторії електронної мікроскопії (1990 р.).



Фреїк Д.М. (посередині) аспіранти Мельник В., Ліщинський І. та Кирста С. обговорюють план досліджень (1994 р.).



Обговорення наукових результатів у лабораторії технології тонких плівок (1998 р.).



Під час чергової зустрічі учнів школи (2007 р.).



На черговому науковому семінарі з фізико-хімічних проблем напівпровідникового матеріалознавства (Івано-Франківськ, 2013 р.)



Учні школи з фізико-хімічних проблем напівпровідникового матеріалознавства у гостях у Дмитра Фреїка (Івано-Франківськ, 2003 р.)