

ВІДГУК

офіційного опонента
на дисертаційну роботу Копача Олега Вадимовича
«Фізико-хімічні закономірності структурно-фазових перетворень в
багатокомпонентних телуридах та перовскітах», представлену на здобуття
наукового ступеня доктора хімічних наук
за спеціальністю 02.00.21 – хімія твердого тіла

Актуальність теми. Відомо, що розробка і вдосконалення методів синтезу та вирощування монокристалів напівпровідникових сполук і створення на їх основі нових функціональних матеріалів з покращеними характеристиками є одним з основних напрямків розвитку матеріалознавства, в тому числі хімії твердого тіла.

В свою чергу, одержання нових функціональних матеріалів і, зокрема, багатокомпонентних з бажаними характеристиками, неможливе без здобуття попередньої інформації стосовно впливу на них різноманітних технологічних факторів як безпосередньо в процесі синтезу і вирощування монокристалів, так і внаслідок їх післяростової обробки.

Незважаючи на те, що багатокомпонентні телурвмісні системи з перехідними металами, перспективні як матеріали для виготовлення детекторів іонізуючого випромінювання і активно досліджувались багатьма вченими, на момент початку виконання дисертаційної роботи ще не було запропоновано надійних методів одержання якісних монокристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ і $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з бажаними параметрами. Так, незважаючи на те, що монокристали вищезгаданих твердих розчинів вирощували переважно з розтопів, у літературних джерелах не приділялось належної уваги дослідженню процесів їх топлення і кристалізації, зокрема визначенню термодинамічних і кінетичних параметрів, які у одержанні структурно досконалих кристалів відіграють одну з вирішальних ролей. Крім того, робочі характеристики функціональних матеріалів на основі вирощених монокристалів можуть бути суттєво покращені за рахунок післяростової обробки, тому вельми важливим напрямком досліджень є одержання інформації стосовно впливу різноманітних післяростових технологічних факторів на структуру їх власних і домішкових дефектів.

Широкі перспективи практичного застосування мають також матеріали на основі галогенвмісних сполук із структурою типу перовскіта, однак технологічні основи їх отримання наразі лише формуються, що обумовлено, зокрема, браком достовірної інформації стосовно фазових переходів у їх стопах. Це стримує одержання монокристалів вищезгаданих сполук і твердих розчинів на їх основі методами кристалізації з розплаву.

З урахуванням вищесказаного, автор цілком природно зосередився на **комплексному дослідженні** впливу складу стопів, умов вирощування та післяростової термообробки на електричні та оптичні параметри кристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ і плюмбум-цезій-галогенвмісних перовскітів.

Вищенаведене визначає **актуальність** виконаних Копачем О.В. досліджень і одержаних у дисертаційній роботі результатів, які вдало поєднують теоретичні розрахунки із сучасними експериментальними методами вимірювань.

Необхідно підкреслити, що **значимість** і **актуальність** теми дисертаційного дослідження підтверджує її зв'язок з науковими планами та програмами кафедри хімії та експертизи харчової продукції Навчально-наукового інституту біології, хімії та біоресурсів Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича у межах кафедральних тем “Синтез та властивості бінарних широкозонних напівпровідників (від монокристалів до наночастинок)” (№ держреєстрації 0104U005003; 2004-2008 рр. «Пошук нових бінарних та потрійних сполук на основі CdTe з покращеними характеристиками» (№ держреєстрації 0115U002227; 2015-2019 рр.), проекту УНТЦ Р406 «Удосконалення якості монокристалів (Cd,Zn)Te для цілей детектування гамма-випромінювання при кімнатній температурі» (2013-2015 рр.), у межах НДР «Фізико-хімічні закономірності формування макро- та мікродефектів в системах на основі CdTe» (№ держреєстрації 0110U000197; 2010-2012 рр.), «Фазові рівноваги в твердих розчинах багатоконпонентних систем на основі CdTe» (№ держреєстрації 0113U003243; 2013-2015 рр.), «Розробка наукових основ отримання детекторів іонізуючого випромінювання та сонячних елементів на основі CdTe, легованого ізовалентними домішками 3d-металів (Mn, Zn)» (№ держреєстрації 0115U003242, 2015-2017 рр.), «Одержання та властивості складних галогенідів для детекторів іонізуючого випромінювання» (№ держреєстрації 0115U003244; 2015-2016 рр.), «Синтез монокристалів Cd(Zn)Te, дослідження ВАХ синтезованих зразків до та після опромінення швидкими електронами чи гамма-квантами» (№ держреєстрації 0117U003866; 2017 р.), «Створення нових матеріалів для детекторів іонізуючого випромінювання та оптоелектроніки на основі твердих розчинів системи Cd-Mn-Te» (№ держреєстрації 0118U000143; 2018-2020 рр.) та «Радіаційно стійкі матеріали для детектування іонізуючого та ІЧ випромінювання» (№ держреєстрації 0121U112421; 2021-2022 рр.).

Робота виконувалась також за підтримки грантів від Simons Foundation (№ 1030286 та 1290597). Частина роботи виконувалась в Брукгейвенській національній лабораторії (м. Аптон, США) та Карловому університеті (м. Прага, Чеська республіка).

Обґрунтованість результатів, представлених у роботі О.В. Копача,

забезпечена коректно сформульованими метою та основними завданнями дисертаційного дослідження, а їх **достовірність** базується на використанні комплексу сучасного обладнання та методик дослідження, таких як прецизійний диференціальний термічний аналіз, високотемпературне вимірювання в'язкості розтопів, рентгеноструктурний аналіз, інфрачервона спектроскопія, інфрачервона мікроскопія, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, широкосмугова рентгенівська дифракційна топографія, рентгено-флуоресцентний аналіз, гамма-спектроскопія, вимірювання вольт-амперних характеристик, високотемпературних електричних характеристик та інші. Експериментальні дослідження виконані на належному науковому рівні, а їх результати та висновки добре узгоджені.

Слід відзначити, що представлені в роботі результати характеризуються новизною і науковою цінністю та свідчать про високу кваліфікацію дисертанта, який добре володіє сучасними експериментальними методиками і методами математичної обробки значних масивів даних.

За темою дисертації опубліковано 26 статей у високореєтингових англійських Scopus-індексованих виданнях та фахових виданнях України, зокрема віднесених до квіртилів Q1 (8 статей), Q2 (6 статей), Q3 (2 статті) і Q4 (8 статей), 17 тез доповідей на міжнародних і українських симпозиумах та конференціях, 2 патенти на корисну модель. Додатково наукові результати дисертаційної роботи відображені в 7 публікаціях в англійських Scopus-індексованих виданнях. З них до першого квіртиля (Q1) відноситься 1 стаття, до другого квіртиля (Q2) – 1 стаття, до четвертого квіртиля (Q4) -5 статей.

Структура та зміст дисертації.

Дисертація, складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку публікацій та додатків, містить повні тексти 50 наукових публікацій. Повний обсяг дисертації складає 304 сторінки.

Вона має логічну структуру, її мова відповідає рівню наукових видань, застосована в роботі наукова термінологія є загальноновизнаною, стиль викладу зручний для аналізу, ясний для розуміння, сприйняття та використання.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовано мету роботи, визначено задачі та зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами і темами кафедри хімії та експертизи харчової продукції Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича МОН України, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, надано відомості про їх апробацію та публікацію результатів дисертації.

У **першому розділі** описано дослідження закономірностей встановлення рівноваги між твердою фазою та розтопом в потрійних та четвертих твердих розчинах на основі CdTe, особливості вирощування монокристалів цих твердих розчинів. Методом диференціального термічного аналізу (ДТА) виявлено існування у розтопах кластерів із структурою, подібною до структури відповідної твердої фази. Базуючись

на отриманих даних, оцінено енергію активації утворення рідкої фази при топленні відповідних стопів. Проведено дослідження термодинамічних параметрів процесів топлення та кристалізації стопів твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ і їх кінетичних закономірностей. Базуючись на даних ДТА про параметри фазових перетворень, методом Бріджмена було вирощено кристали твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Виходячи з результатів вивчення їх якості і електрофізичних характеристик, підібрано оптимальні умови вирощування вищезгаданих монокристалів. На одержаних низькоомних кристалах виготовлені випрямляючі бар'єрні структури типу Шотткі. Отримані результати свідчать про можливість створення на основі монокристалів $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,96}Se_{0,04}$ детекторів фото- та іонізуючого випромінювання.

У **другому розділі** основну увагу приділено дослідженню закономірностей встановлення рівноваги тверда фаза – розтоп для сполук $CsPbHal^I Hal^{II}_3$ та $CsPbHal^I Hal^{II}_2$ ($Hal^I, Hal^{II} = Cl, Br, I$), що належать до структурного типу перовскіта, а також підбору умов вирощування їх монокристалів методом направленої кристалізації. Як і для сполуки $CdTe$, для них виявлено існування у розтопах кластерів із структурою, подібною до структури відповідної твердої фази, а також визначено енергії активації процесів топлення фаз і кристалізації розтопів.

У **третьому розділі** розглянуто вплив технологічних факторів термообробки на електричні і оптичні властивості кристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$, виявлено їх взаємозв'язок із дефектною структурою. Визначено умови термообробки, за рахунок застосування яких вдалося покращити характеристики матеріалів на основі легованого кристалічного $CdTe$, придатних для виготовлення детекторів іонізуючого випромінювання. Експериментальні результати та їх теоретичні розрахунки забезпечують більш глибоке розуміння механізму перетворень твердих вкраплень іншої фази під час відпалу кристалів $CdTe$, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$, що може бути корисним у розробці вдосконалених процедур для отримання високоомних матеріалів детекторного класу.

У **четвертому розділі** «Вплив мікроструктури на властивості детекторів на основі $Cd(Zn)Te$ » наведено результати досліджень взаємозв'язку структурної якості кристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ і сукупності тих їх властивостей, завдяки яким вони є перспективним матеріалом для виготовлення детекторів гамма-випромінювання. Показано, що структурна досконалість кристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ обумовлена дією сукупності низки технологічних факторів в процесі одержання зразків та їх післяростової обробки. Встановлено, що найбільш критичними дефектами у твердих розчинах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ є вкраплення телуру і межі субзерен. Запропоновано способи зменшення впливу вищезгаданих факторів.

П'ятий розділ «Компенсацийний ефект у дифузійних процесах і процесах фазових переходів у стопах як основі $CdTe$, так і перовскітів» присвячений кореляційному аналізу між передекспоненційним фактором

(A) та енергією активації (E_a) як кінетичними характеристиками дифузійних процесів та процесів топлення і кристалізації досліджуваних стопів. Дисертантом знайдено лінійні кореляції між логарифмами передекспоненціального фактора ($\ln D_0$) та енергією активації (ΔE_a) дифузії для низки домішок у CdTe, що трактується як компенсаційний ефект або правило Мейера-Нейделя. В даному розділі розглянуто також особливості процесів нуклеації та кристалізації розтопів CdTe та твердих розчинів на його основі (CdTe-Ge (In, ZnTe)) шляхом аналізу температурних залежностей в'язкості їх розтопів.

Наукова новизна одержаних результатів. Дисертаційне дослідження Копача О.В. є новим і оригінальним, а основні результати одержані автором **вперше**. Представлені результати мають високу наукову цінність і створюють вагомий внесок у розвиток хімії твердого тіла та технології одержання багатокомпонентних напівпровідникових сполук. Вони свідчать про високу кваліфікацію дисертанта, який володіє сучасними експериментальними методиками і методами математичної обробки даних. Вважаю, що до найбільш важливих результатів дисертації можна віднести наступні:

Вперше встановлено параметри рівноваги між твердою фазою та розтопом в процесі топлення та кристалізації стопів Mn- та Zn-вмісних твердих розчинів CdTe, а також параметри післяростової термообробки їх монокристалів, завдяки чому було сформульовано наукові основи вирощування та модифікування властивостей кристалічних матеріалів, призначених для створення детекторів іонізуючого випромінювання з підвищеною роздільною здатністю.

Вперше з'ясовано положення ліній ліквідусу та солідусу для збагачених CdTe стопів системи CdTe–MnTe–ZnTe і виявлено ефект зменшення переохолодження в процесі кристалізації розтопів вказаної системи із зростанням вмісту як MnTe, так і ZnTe. Для систем CdTe–MnTe та CdTe–MnTe–ZnTe в передсолідусній області встановлено наявність зони передтоплення, яка має тенденцію до розширення зі зменшенням вмісту CdTe в стопах.

Вперше вирощено серію збагачених CdTe кристалів системи CdTe–MnTe–ZnTe і $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{1-y}Se_y$ і визначено оптимальні режими термообробки кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ за наявності тиску пари окремих компонентів з метою покращення їх структурних і електрофізичних параметрів. Підтверджено позитивний вплив одноетапних термічних відпалів як під тиском пари Кадмію, так і Телуру на структурні характеристики кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Вперше виявлені можливості контролювання розмірів і розподілу вкраплень Te шляхом зміни параметрів термічних відпалів кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, а відпалом у градієнтному полі – стимулювання їх міграції. Досліджено структурні, оптичні та електричні властивості підданих післяростовій обробці вищезгаданих кристалів і виявлено умови покращення їх якості.

Вперше встановлено пряму лінійну кореляцію між логарифмами передекспоненціального фактора та енергією активації для процесів дифузії домішок у CdTe, а також подібну залежність для в'язкості, електропровідності, швидкостей топлення твердої фази та кристалізації розтопів тощо у стопах систем на основі CdTe, що є проявом ентальпійно-ентропійного компенсаційного ефекту. Аналогічну пряму лінійну кореляцію між енергією активації процесів топлення твердої фази та кристалізації розтопів і передекспоненціального фактора виявлено для п्लомбум-цезій-галогенвмісних перовскітів.

Вперше здійснені систематичні дослідження процесів топлення та кристалізації п्लомбум-цезій-галогенідних перовскітів. Встановлені температурні області існування перовскітів типу $\text{CsPbHal}^{\text{I}}_3$ та $\text{CsPbHal}^{\text{I}}\text{Hal}^{\text{II}}_2$ ($\text{Hal}^{\text{I}}, \text{Hal}^{\text{II}} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) у двофазному стані тверда фаза – розтоп.

Практична значимість роботи. Висновки здобувача щодо практичної значимості виконаних досліджень є обґрунтованими. Так, запропонована у роботі методика застосування методу диференціального термічного аналізу в режимі термоциклювання для встановлення температур ліквідусу і солідусу дозволяє отримати значення відповідних температур у рівноважних умовах та мінімізувати вплив кінетичних обмежень процесів.

Встановлення у роботі положення ліній ліквідусу та солідусу, області передтоплення стопів та переохолодження їх розтопів у системах CdTe–MnTe та CdTe–MnTe–ZnTe дали змогу підбирати оптимальні умови для вирощування монокристалів вищезгаданих систем покращеної якості.

Визначення оптимальних параметрів післяростової термообробки кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ як в однорідному, так і в градієнтному температурному полі при контрольованому тиску пари Cd та Te дозволило покращити структурні властивості відповідного детекторного матеріалу, а також контрольовано змінювати їх електричні властивості.

Отримані бар'єрні структури типу Шоттки (Ni/Cd(Mn)Te(Se)/In) на нелегованих та легуваних кристалах $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}_{0,96}\text{Se}_{0,04}$, які характеризуються коефіцієнтом випрямлення 10^6 - 10^8 за напруги 1 В, малим темновим струмом та великою товщиною збідненої області, що робить їх перспективним матеріалом для виготовлення детекторів іонізуючого випромінювання.

Визначені параметри топлення та кристалізації п्लомбум-цезій-галогенвмісних перовскітів можуть слугувати довідниковим матеріалом для розробки технології вирощування монокристалів вищезгаданих перовскітів із розтопу.

Встановлені за результатами кореляційного аналізу пряму лінійну залежність між логарифмами передекспоненціального фактора та енергією активації досліджуваних процесів дозволяють виявити експериментальні помилки чи неточності за наявності узагальнених результатів досліджень властивостей серії складів стопів однієї або декількох споріднених систем.

Основні наукові результати, які розкривають зміст дисертації, висвітлено в 26 наукових публікаціях в англійських Scopus-журналах і фахових виданнях України, 17 тезах доповідей на міжнародних та українських симпозиумах та конференціях, 2 патентах на корисну модель. Додаткові наукові результати дисертаційної роботи відображені в 7 статтях в англійських Scopus-індексованих виданнях.

Варто зауважити, що якщо рахувати число публікацій з множниками відповідно до квартилів, то це значно перевищує їх необхідну кількість, яка вимагається від дисертаційних робіт з присудження ступеня доктора наук.

Реферат дисертації повною мірою відображає зміст роботи, яка оформлена належним чином, зрозуміло та лаконічно викладена, добре проілюстрована, за структурою та об'ємом відповідає вимогам МОН України. Дисертаційна робота пройшла перевірку на унікальність текстового наповнення, що засвідчило її відповідність принципам академічної доброчесності.

Зауваження та побажання до роботи.

Зауваження 1. З урахуванням того, що дисертаційна робота має здебільшого технологічний характер, варто було би приділити більшу увагу оформленню одержаних результатів у вигляді патентів.

Зауваження 2. У тексті дисертаційної роботи і реферату постійно вживається термін „кристали”, але не вказано у кожному конкретному випадку про моно- або полікристалічні зразки йдеться. Здогадуватися про це доводиться виключно з контексту.

Зауваження 3. На закономірності топлення та кристалізації Плюмбум-цезій галогенідів може впливати чистота вихідних бінарних солей, як от домішка Плюмбум (II) оксиду на закономірності топлення Плюмбум (II) галогенідів. Чи враховувався і чи, можливо, перевірявся вплив такого фактору?

Зауваження 4. У розділах 1, 3 та 4 представлено дані стосовно розмірів вкраплень іншої фази у вирощених зливках. Між ними є розбіжності у декілька разів. Із тексту роботи не зрозуміло, які особливості процесу вирощування кристалів сприяли утворенню вкраплень різних розмірів.

Зауваження 5. Оскільки робота оперує великою кількістю експериментально визначених значень температури тих чи інших процесів, варто було б більш детально описати процедуру калібрування датчиків температури (обладнання) та точність її визначення.

Слід зазначити, що перелічені зауваження носять рекомендаційний характер, не є принциповими і не впливають на загальну високу позитивну оцінку наукового рівня і практичної цінності дисертаційної роботи.

Заключна оцінка дисертаційної роботи. Таким чином, аналіз роботи, її реферату і основних публікацій здобувача дає підстави стверджувати, що дисертаційна робота Копача Олега Вадимовича «Фізико-хімічні закономірності структурно-фазових перетворень в багатоконпонентних

телуридах та перовскітах», присвячена дослідженню багатокomпонентних телурвмісних систем із перехідними металами, є завершеним науковим дослідженням, яке за своєю актуальністю, ґрунтовністю, рівнем новизни, науковою цінністю результатів та усіма іншими показниками відповідає вимогам чинного законодавства України та «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 року №1197, а її автор Копач Олег Вадимович безумовно заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора хімічних наук зі спеціальності 02.00.21 — хімія твердого тіла.

Офіційний опонент,
провідний науковий співробітник
відділу матеріалів функціональної електроніки
Інституту електронної фізики НАН України
доктор хімічних наук


Вадим ГОЛОВЕЙ

Підпис Вадима Михайловича Головея засвідчую:

Вчений секретар
Інституту електронної фізики НАН України
кандидат хімічних наук, старший дослідник Людмила РОМАНОВА

