

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію

Копача Олега Вадимовича

«Фізико-хімічні закономірності структурно-фазових перетворень у багатокomпонентних телуридах та перовскітах»,

подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

за спеціальністю 02.00.21 – «хімія твердого тіла»

Актуальність теми дисертаційного дослідження та її зв'язок з державними програмами, планами і темами

Актуальність дисертації Копача О. В. «Фізико-хімічні закономірності структурно-фазових перетворень у багатокomпонентних телуридах та перовскітах» обумовлена вирішальною роллю методів синтезу та вирощування напівпровідникових сполук і створення на їх основі функціональних матеріалів. Це є критично важливим етапом розвитку матеріалознавства та хімії твердого тіла. Дослідження телуровмісних систем, зокрема на основі CdTe, із перехідними металами активно проводиться багатьма вченими, проте на сьогодні ще не запропоновано ефективних технологій вирощування монокристалів високої структурної якості із необхідними параметрами.

Неорганічні галогеновмісні перовскітні матеріали мають широкі перспективи практичного застосування. Технологічні основи вирощування монокристалів цих сполук лише формуються і недостатність наявної у відкритому доступі інформації стримує одержання цих перовскітних матеріалів шляхом напрямленої кристалізації розтопу.

Таким чином, детальне вивчення процесів топлення та кристалізації стопів систем на основі CdTe і плюмбум цезій галогеновмісних перовскітів, а також процесів післяростової термообробки, як наукових основ вирощування кристалів напівпровідникових матеріалів для виробництва датчиків іонізуючого випромінювання, має як фундаментальне, так і практичне значення.

Актуальність теми дисертаційної роботи Копача О. В. підтверджується тим, що вона знайшла фінансову підтримку від Simons Foundation (№ 1030286 та 1290597) і УНТЦ (проект Р406 (2013–2015 рр.)), а також фінансувалася у межах кафедральних тем Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича. Частина роботи виконувалась в Брукхейвенській національній лабораторії (м. Аптон, США) та Карловому університеті (м. Прага, Чеська республіка).

Метою роботи Копача Олега Вадимовича є детальне вивчення процесів топлення та кристалізації стопів систем на основі CdTe і плюмбум цезій галогеновмісних перовскітів, а також параметрів післяростової термообробки як

наукових основ розробки технологій вирощування кристалів напівпровідникових сполук чи твердих розчинів на їх основі для виробництва детекторного матеріалу іонізуючого випромінювання. Мета і завдання дисертаційної роботи сформульовані чітко.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій

Достовірність отриманих результатів та їх обґрунтованість обумовлені застосуванням комплексу сучасних експериментальних методів дослідження, а саме: прецизійний диференціальний термічний аналіз; метод високотемпературного вимірювання в'язкості розтопів; рентгеноструктурний аналіз; інфрачервона спектроскопія; інфрачервона мікроскопія; метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії; метод широкосмугової рентгенівської дифракційної топографії; рентгено-флуоресцентний аналіз; гамма-спектроскопія; метод вимірювання вольт-амперних характеристик; вимірювання високотемпературних електричних характеристик.

Результати дисертаційної роботи, отримані різними методами, відповідають сучасному рівню розвитку хімії твердого тіла і хімічного матеріалознавства. Вони добре узгоджуються між собою і з літературними даними. Слід звернути увагу на численні публікації у високорейтингових міжнародних фахових виданнях та широким оприлюдненням результатів на наукових конференціях, як національних, так і міжнародних. Основні наукові положення, висновки та рекомендації дисертації базуються на великому об'ємі експериментальних результатів, в отриманні та обробленні яких вирішальний внесок здійснив здобувач.

Найвагоміші елементи наукової новизни та практичного значення одержаних результатів

Встановлено параметри рівноваги між твердою фазою та розтопом в процесі топлення та кристалізації стопів твердих розчинів MnTe та ZnTe в CdTe, а також параметри післяростової термообробки їх кристалів, що стало науковою основою для вирощування та модифікування властивостей напівпровідникових матеріалів для більш ефективних детекторів іонізуючого випромінювання.

Знайдено, що в стопах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ зі збільшенням мольної частки MnTe від 0,1 до 0,5 відбувається зниження на 20 °C температур солідусу і ліквідусу при майже постійному інтервалі 15–18°C між ними. Встановлено положення ліній ліквідусу та солідусу для стопів системи CdTe–MnTe–ZnTe, збагачених CdTe. Встановлено, що відбувається зменшення переохолодження під час кристалізації розтопів вказаної системи зі збільшенням частки MnTe і ZnTe. Для систем CdTe–MnTe та CdTe–MnTe–ZnTe в передсолідусній області встановлено наявність зони

передтоплення, яка має тенденцію до розширення зі зменшенням частки CdTe в стопах.

Вирощено серію кристалів системи CdTe–MnTe–ZnTe, збагачених CdTe, та досліджено їх структурні, оптичні та електричні властивості. Знайдено, що в процесі вирощування монокристалів цієї системи оптимальними є помірний перегрів до 25 °C та градієнт температур 5–9 °C/см на фронті кристалізації. Знайдено, що в області високих концентрацій CdTe в системі CdTe–MnTe–ZnTe для структурних виконується правило Vegarda.

Встановлено, що під час кристалізації твердих розчинів $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ ($y = 0,02$ або $y = 0,04$) збільшення частки селену супроводжується зменшенням переохолодження. Підтверджено негативний вплив значного переохолодження на структуру та механічну стійкість монокристалів твердих розчинів $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ ($y = 0,02$ або $y = 0,04$).

Визначено оптимальні режими термобробки кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ за тиску пари компонентів з метою покращення їх як структурних, так і електрофізичних властивостей. Підтверджено позитивний вплив одноетапних відпалів під тиском пари кадмію або телуру на структурні характеристики кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Встановлено, що відповідними параметрами термічних відпалів кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ можна контролювати розміри та розподіл вкраплень телуру, а відпалом у градієнті температур стимулювати їх міграцію. Підтверджено, що найбільш критичними дефектами для виробництва детекторів в сучасному комерційному матеріалі $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ є вкраплення телуру та межі субзерен.

Проведено систематичні дослідження процесів топлення та кристалізації плюмбум цезій галогенідних перовскітів. Встановлено температурні області існування у двофазному стані тверда фаза – розтоп перовскітів типу $\text{CsPbHal}^{\text{I}}\text{Hal}^{\text{II}}_2$ ($\text{Hal}^{\text{I}}, \text{Hal}^{\text{II}} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Показано, що для сполук CsPbCl_3 та CsPbBr_3 ця область не перевищує 10 °C, тоді як заміщення атомів галогену в цих сполуках на атом іншого галогену призводить до розширення цієї області та зниження діапазону її температур.

Для процесів дифузії домішок у CdTe встановлено, що існує прямолінійна кореляція між логарифмами передекспоненціального фактора та енергією активації. Подібну залежність виявили для в'язкості, електропровідності, швидкостей топлення твердої фази та кристалізації розтопів, тощо, що є проявом ентальпійно-ентропійного компенсаційного ефекту. Аналогічну прямолінійну кореляцію між енергією активації процесів топлення твердої фази та кристалізації розтопів і передекспоненціального фактора встановлено для плюмбум цезій галогенвмісних перовскітів. Кутовий коефіцієнт встановлених залежностей для перовскітів у 1,7 рази більший, ніж у випадку стопів твердих розчинів на основі CdTe, що вказує на більші зміни ентропії системи в перовскітах зі збільшення енергії активації процесу дисоціації та руйнування твердої фази.

Повнота викладення матеріалів дисертації в публікаціях і особистий внесок в них автора

Результати дисертації опубліковано у 45 наукових працях, у тому числі у 26 статтях (з них 8 статей відносяться до першого квартиля (Q1), 6 статей – до другого квартиля (Q2), 2 статті - до третього квартиля (Q3), 8 статей – до четвертого квартиля (Q4), 2 статті у фахових виданнях України), 17 тез доповідей на міжнародних і українських наукових конференціях, два патенти на корисну модель. Додатково наукові результати дисертаційної роботи відображені в 7-ми статтях

Особистий внесок здобувача є вирішальним на всіх етапах дослідження. Аналіз та узагальнення результатів, написання наукових статей, підготовка доповідей і тез виконані ним особисто або при його безпосередній участі. Здобувач брав участь у формуванні наукового напрямку, в обґрунтуванні ідей, виборі об'єктів дослідження, плануванні та проведенні експериментів, конструюванні та автоматизації експериментального обладнання, зокрема ДТА.

Дисертація повністю передає основні положення публікацій, а автореферат повністю передає основний зміст дисертації. Він виконав переважну більшість експериментальних вимірювань, надав їм відповідну інтерпретацію та провів необхідні узагальнення.

Структура та основний зміст роботи

Дисертаційна робота складається з анотації українською та англійською мовами, змісту, переліку умовних позначень та скорочень, вступу, п'яти розділів, висновків, переліку літературних посилань і двох додатків. Матеріали роботи представлені у вигляді текстів 50 наукових публікацій. Робота містить 271 рисунок і 18 таблиць. Повний обсяг дисертації складає 304 сторінки.

Перший розділ «Особливості топлення та кристалізації твердих розчинів на основі CdTe» присвячений дослідженням закономірностей встановлення рівноваги між твердою фазою та розтопом в потрібних та четвертих твердих розчинах на основі CdTe, а також особливостям вирощування монокристалів цих твердих розчинів.

Запропоновано методику застосування методу диференціального термічного аналізу в режимі термоцилювання для встановлення температур ліквідусу та солідусу в досліджених системах. В стопах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ зі збільшенням мольної частки MnTe від 0,1 до 0,5 зафіксовано зниження на 20 °C як температур солідусу, так і ліквідусу при близькому до постійного інтервалі 15–18°C між ними. Встановлено положення ліній ліквідусу та солідусу для стопів системи CdTe–MnTe–ZnTe зі сторони CdTe. Під час кристалізації розтопів цієї системи спостерігається зменшення переохолодження зі збільшенням частки MnTe і ZnTe. Для систем CdTe–MnTe та CdTe–MnTe–ZnTe в передсолідусній області

встановлено існування зони передтоплення, яка має тенденцію до розширення зі зменшенням частки CdTe в стопах.

Встановлено, що в процесі вирощування монокристалів системи CdTe–MnTe–ZnTe оптимальними є помірний перегрів (до 25 °C) та градієнт температур 5–9 °C/см на фронті кристалізації. Визначено, що стала ґратки, а також ширина забороненої зони в кристалах прямолінійно зменшуються зі збільшенням частки MnTe і ZnTe. Знайдено негативний вплив значного переохолодження на структуру та механічну стійкість монокристалів твердих розчинів $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{1-y}Se_y$ ($y = 0,02$ або $y = 0,04$). Отримано бар'єрні структури типу Шоттки на нелегованих та легованих кристалах $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{0,96}Se_{0,04}$, що характеризуються високим рівнем випрямляючих властивостей та фоточутливості, і є перспективними для створення детекторів фото- та іонізуючого випромінювання.

У другому розділі «Особливості топлення та кристалізації плюмбумвмісних галогенідних перовскітів» описано закономірності встановлення рівноваги між твердою фазою і розтопом в неорганічних перовскітах типу $CsPbHal^I$ та $CsPbHal^I Hal^{II}$ ($Hal^I, Hal^{II} = Cl, Br, I$). Для деяких перовскітних матеріалів вказаного типу опубліковані температури їх топлення та кристалізації, проте практично відсутня детальна інформація про особливості фазових рівноваг і фазових перетворень в області температури топлення, закономірності переохолодження розтопів, тощо. Дослідження вказаних матеріалів проведено методом ДТА.

У третьому розділі «Вплив термообробки на властивості кристалів твердих розчинів $Cd(Zn,Mn)Te$ » основна увага сконцентрована на дослідженні впливу термообробки за різних умов на електричні та оптичні властивості нелегованих та легованих кристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Відомо, що властивості напівпровідникових кристалів, особливо тих, що містять у своєму складі легкі компоненти, можна модифікувати не лише під час їх вирощування, але і в результаті післяростової обробки, покращуючи тим самим дефектну структуру кристалу. Вибір експериментальних чинників, що впливатимуть на зміну властивостей кристалу в процесі термообробки, достатньо широкий, як от, наприклад, тип легкого компонента, в атмосфері пари якого проводиться термообробка; інтервал зміни температури як зразка, так і легкого компонента; швидкість зміни температури; тривалість витримок за заданої температури, проведення термообробки у режимі термоцикування тощо.

Четвертий розділ «Вплив мікроструктури на властивості детекторів на основі $Cd(Zn)Te$ » присвячений результатам дослідження впливу структурної якості кристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ на їх детектуючі властивості. Кристали цих твердих розчинів виготовляються промислово рядом компаній.

Зразки з таких кристалів були використані для побудови детекторів γ -випромінювання на їх основі та оцінки впливу дефектів структури на властивості. У четвертому розділі дисертаційної роботи досліджено вплив просторових дефектів, поверхневих (зерна, субзерна та двійникові межі) та лінійних (дислокації та дислокаційні сітки). У напівпровідникових матеріалах дислокації і межі зерен накопичують високі локальні концентрації домішок, які захоплюють носіїв заряду подібно до точкових дефектів, але зі значно більшою швидкістю через відносно високу концентрацію центрів захоплення. Для виявлення розширених дефектів в кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ використано інфрачервону мікроскопію, широкосмугову рентгенівську дифракційну топографію (ШСРДТ) і хімічне травлення поверхонь кристалів, наприклад, розчином Накагави. Останні два методи можуть виявити межі субзерен і двійників, а також дефекти, пов'язані з дислокаціями, що виходять на поверхню кристала, і які не можна виявити за допомогою ІЧ- або видимої мікроскопії.

У п'ятому розділі «Компенсаційний ефект у дифузійних процесах і процесах фазових переходів у стопах як основі CdTe , так і перовскітів» проведено кореляційний аналіз між передекспоненціальним фактором (A) та енергією активації (E_a) як кінетичними характеристиками дифузійних процесів топлення та кристалізації досліджених стопів, а також в'язкості і електропровідності. Показано, що існує пряmolінійна кореляція між логарифмом передекспоненціального фактора та енергією активації для процесів дифузії у стопах систем на основі CdTe і плюмбум цезій галогеновмісних перовскітах.

До дисертації та її оформлення варто зробити такі зауваження і побажання:

1. Процес топлення або кристалізації (як і будь-який інший процес) не буде проходити в умовах рівноваги. Однак, один із пунктів новизни такий: «Вперше встановлено параметри рівноваги між твердою фазою та розтопом в процесі топлення та кристалізації стопів ...» Аналогічні вирази використані в одній із задач, на стор. 13 автореферату тощо.
2. На стор. 12 дисертант пояснює які температури на рис. 9 автореферату «можуть слугувати температурами лінії ліквідусу» і «можуть слугувати температурами лінії солідусу». Але ж CdTe плавиться і кристалізується конгруентно (див., наприклад; Brebrick, 2010). Чому ми не бачимо цього на рис. 7? Може взяті температури не можуть слугувати температурами лінії ліквідусу так як вони не відображають рівноважний стан зразка? Добитися ізотермічного плавлення в реальному ДТА-експерименті доволі складно. Це обумовлено тим, що зразок має певні розміри: спочатку оплавляться поверхневі шари з якогось боку, тоді розплавиться певний об'єм всередині і

т.д. І тому температура завершення процесу плавлення буде завищена на величину так званого фальшивого інтервалу плавлення. Колись були спроби співробітників Інституту металофізики ім. Г.В Курдюмова подолати цю перешкоду і створити підходящий ДТА-апарат, який працює при постійній різниці температур нагрівача і зразка.¹ Прилад навіть випустили малою серією, але інформація про гарні здобутки так і не надійшла...

3. На стор. 8 дисертант пише: «На термограмах ДТА згин базової лінії на записі ефекту топлення інтерпретується, як початок топлення стопу, а температура максимуму на записі ефекту – як температура завершення процесу топлення (*підкреслення рецензента*). Аналогічно, температура згину базової лінії на записі ефекту кристалізації розтопу відповідає початку його кристалізації, а температура вершини запису – завершенню кристалізації розтопу».

Опонент: «Авторитетна брошура [Boettinger et al. DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing, 2006] рекомендує враховувати, що “The temperature at which the signal returns to the baseline has no significance with respect to thermal events in the sample and reflects heat transfer characteristic within the instrument”».

4. В авторефераті і в дисертації зовсім мало технічного та лінгвістичного браку. Так, в підрозділі 1.4 дисертант пише: «Очікувана точність наших записів температури становила $\pm 1,5$ К». Переклад дослівний: “accuracy” – це “точність”. Але очевидно, що $\pm 1,5$ К – це все ж таки не точність, а похибка, error.
5. В авторефераті переважно зустрічається слово “гратка”, але трапляється і “решітка”. Є помилка навіть у назві статті на стор. 33 в дисертації: замість “melts” написано “milt” (молоки). У таких випадках Word безсилий.

Проте всі ці недоліки не є суттєвими, оскільки вони не ставлять під сумнів новизну та надійність отриманих результатів, висновків та рекомендацій.

Висновок про відповідність дисертації положенням та вимогам МОН України

Дисертація Копача О. В. «Фізико-хімічні закономірності структурно-фазових перетворень у багатокомпонентних телуридах та перовскітах» – завершена наукова робота в рамках поставлених завдань. В ній наведено статті, у яких дисертантом із співавторами опубліковані отримані ними нові, достовірні та науково обґрунтовані результати всестороннього дослідження закономірностей взаємодії між твердою фазою та розтопом у процесі топлення та кристалізації твердих розчинів на основі CdTe і плюмбум цезій галогенідних перовскітів, а

¹ Sinitskiy N., Shishkin E. Thermal analysis at high temperature. *Thermochimica Acta*, 92 (1985) 355-358. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85889-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85889-5)

Ничипоренко, В. И., Шведков, О. Ю., Шишкин, Е. А. Установка для прецизионного термического анализа при высоких температурах. *Заводская лаборатория*, 1990. 56(3), 39-41.

також впливу параметрів вирощування та термообробки на властивості отриманих монокристалів. Слід відмітити, що здобувач вніс вирішальний вклад у свою дисертаційну роботу. Ця робота вносить помітний вклад у розвиток хімічного матеріалознавства телуридів та галогенідних перовскітів, а також хімії твердого тіла, фізичної та неорганічної хімії. Вона розв'язує важливу проблему створення високоефективних напівпровідникових матеріалів, зокрема для детекторів фото- та іонізуючого випромінювання. Дисертаційна робота відповідає спеціальності 02.00.21 – хімія твердого тіла. Автореферат адекватно відображає зміст дисертації. Дисертаційна робота відповідає принципам академічної доброчесності.

Дисертація Копача О. В. «Фізико-хімічні закономірності структурно-фазових перетворень у багатокомпонентних телуридах та перовскітах» за науковим рівнем, актуальністю, новизною, обсягом отриманих результатів та глибиною їх аналізу, за рівнем рекомендацій та висновків відповідає вимогам пп. 7, 8 та 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 р. № 1197, із подальшими змінами та вимогам Міністерства освіти та науки України до докторських дисертацій, а дисертант заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.21 – хімія твердого тіла.

Офіційний опонент:

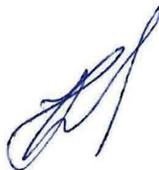
Доктор хімічних наук, професор,
Головний науковий співробітник
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України



Анатолій БОНДАР

Підпис доктора хімічних наук, професора Анатолія БОНДАРЯ засвідчую:

Вчений секретар Інституту
кандидат фіз.-мат. наук,
старший дослідник
06.10.2025 року



Денис МИРОНЮК