

## Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу Копача Олега Вадимовича **«Фізико-хімічні закономірності структурно-фазових перетворень в багатокомпонентних телуридах та перовскітах»** подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.21 – хімія твердого тіла (галузь знань – природничі науки, математика та статистика)

### Актуальність теми дисертаційного дослідження

Актуальність дослідження твердих розчинів на основі кадмій телуриду визначається, в першу чергу, можливістю створення на їх основі високоефективних детекторів іонізуючого випромінювання. Інтерес саме до CdTe зумовлений комплексом фізико-хімічних характеристик матеріалу, що забезпечує його перевагу над іншими аналогами. Створенням твердих розчинів, легуванням, оптимізацією технологічних процесів отримання та термообробки можна суттєво покращити експлуатаційні характеристики матеріалу.

Дослідження багатокомпонентних систем на основі CdTe з перехідними металами активно проводиться багатьма вченими, проте на сьогодні ще не встановлено оптимальних умов вирощування монокристалів високої структурної досконалості із необхідними параметрами. Важливою складовою для виробництва функціональних матеріалів є інформація щодо впливу різноманітних дефектів кристалічної структури на їх властивості, а також дані щодо технології післяростової обробки кристалів з метою покращення їх властивостей. Причому, якщо способи контролю точкових дефектів у сполуках на основі CdTe є в певній мірі дослідженими то контроль макродефектів, зокрема включень додаткових фаз, є актуальним завданням. Важливою передумовою отримання структурно досконалих кристалів із рідкої фази (розтопу) є наявність інформації про закономірності процесів топлення-кристалізації. У літературних джерелах дослідниками все більше висвітлюються уявлення про їх неізотермічний характер як для елементарних надпровідників, так і напівпровідникових сполук та твердих розчинів на їх основі. Тому, відома інформація потребує додаткових досліджень та уточнень.

Поряд з удосконаленням технології отримання твердих розчинів на основі відомих матеріалів з метою покращення їх детекторних властивостей, актуальним є і пошук нових хімічних сполук, які могли б стати хорошою альтернативою. Одним з таких варіантів є галогенвмісні перовскітні матеріали, які мають широкі перспективи практичного застосування. Проте, технологічні основи вирощування таких монокристалів лише формуються.

Інформації про закономірності фазових переходів в їх стопах є дуже мало і, відповідно, одержання шляхом напрямленої кристалізації ускладнене.

З огляду на сказане вище, мета дисертаційного дослідження Копача О.В., яка полягає у детальному вивченні процесів топлення та кристалізації стопів як Мп- та Zn-вмісних систем на базі CdTe, так і плюмбум цезій галогенвмісних перовскітів, а також параметрів післяростової термообробки їх кристалів для розробки наукових основ вирощування кристалів напівпровідникових сполук чи твердих розчинів на їх основі для виробництва детекторного матеріалу іонізуючого випромінювання є актуальною, а її результати становлять значну практичну цінність. Актуальність даної роботи підтверджується також тим, що дослідження проводились у рамках понад десяти науково-дослідних тем і грантів.

### **Найбільш вагомі наукові результати та їх новизна**

Вперше вирощено серію збагачених CdTe кристалів системи CdTe–MnTe–ZnTe та досліджено їх структурні, оптичні та електричні властивості, визначено положення ліній ліквідусу та солідусу. Встановлено зменшення переохолодження під час кристалізації розтопів CdTe–MnTe–ZnTe зі збільшенням частки MnTe чи ZnTe, а також при збільшенні частки Se у твердих розчинах  $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te_{1-y}Se_y$ , що позитивно впливає на структурну досконалість та механічну стійкість монокристалів.

Встановлено умови термічних відпалів кристалів  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  під тиском пари кадмію чи телуру, що дозволяють контролювати не лише концентрації точкових дефектів, а й розміри та розподіл вкраплень Te. Показано, що відпал даних кристалів у градієнті температур стимулює міграцію вкраплень халькогену і є ефективним способом покращення детекторних властивостей матеріалу.

Вперше встановлено температурні області існування у двофазному стані тверда фаза-розтоп перовскітів типу  $CsPbHal^I_3$  та  $CsPbHal^I Hal^{II}_2$  ( $Hal^I, Hal^{II} = Cl, Br, I$ ). Показано, що заміщення атомів галогену в цих сполуках на атом іншого галогену призводить зміни діапазону параметрів її існування.

Вперше встановлено лінійну залежність між логарифмами передекспоненційного фактора та енергією активації для процесів топлення твердої фази та кристалізації розтопів систем на основі CdTe та 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 пояснено більш суттєвими змінами ентропії системи в перовскітах зі збільшення енергії активації процесу дисоціації та руйнування твердої фази. Аналогічні закономірності

встановлено для процесів дифузії домішок, електропровідності стопів та в'язкої течії.

### **Обґрунтування і достовірність наукових висновків**

Обґрунтування і достовірність наукових висновків дисертаційної роботи Копача О.В. забезпечена поєднанням комплексу взаємодоповнюючих сучасних методів Х-променевого аналізу, ІЧ мікроскопії, гамма-спектроскопії, вимірювання вольт-амперних характеристик та дослідження ефекту Холла із засобами моделювання і обробки отриманих результатів. Добра узгодженість результатів між собою та з результатами інших авторів підтверджує надійність і достовірність отриманої у роботі нової інформації. Всі основні результати і висновки аргументовані, а отримані експериментальні дані підтверджуються відповідними модельними розрахунками.

### **Значення для науки і практики отриманих результатів**

Визначені у роботі кількісні термодинамічні характеристики процесів топлення-кристалізації для систем CdTe–MnTe та CdTe–MnTe–ZnTe та плюмбум цезій галогенвмісних перовскітів (положення ліній ліквідусу та солідусу, вплив температурних режимів на умови кристалізації стопів та ін.) є важливою основою для визначення оптимальних умов отримання кристалів вказаних систем. Встановлена лінійна залежність між логарифмами передекспоненційного множника та енергією активації досліджуваних процесів, а також питомої електропровідності, може бути основою для напівемпіричних оцінок даних параметрів чи кореляційного аналізу відомих експериментальних закономірностей для інших систем.

Встановлені умови післяростової термообробки кристалів  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  дозволяють покращити їх структурні характеристики, що сприяє покращенню детекторних властивостей даного матеріалу та дозволяє керувати його електричними властивостями. Отримані бар'єрні структури типу Шотткі (Ni/Cd(Mn)Te(Se)/In) на основі досліджуваних нелегованих та легуваних кристалів  $Cd_{0.96}Mn_{0.04}Te_{0.96}Se_{0.04}$  є перспективними для використання як активних елементів у детекторах іонізуючого випромінювання.

Запропонована у роботі методика застосування диференціального термічного аналізу в режимі термоцилювання дозволяє отримувати прецизійні значення температур ліквідусу та солідусу з мінімізацією неконтрольованих впливів на процес дослідження.

## **Повнота викладення наукових положень та висновків в опублікованих працях**

Основні результати дисертації у повному обсязі опубліковані в провідних фахових наукових журналах, а саме у 25-и статтях, які внесені до реєстру міжнародних наукометричних баз, та однієї статті в українському фаховому виданні. Отримано два патенти. Матеріали дисертаційної роботи доповідались на багатьох міжнародних конференціях. Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам Міністерства освіти і науки України щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук.

Структура реферату у повній мірі відображає основний зміст дисертаційної роботи. Для нього підібраний найбільш показовий ілюстративний матеріал, що демонструє результати дослідження закономірностей структурно-фазових перетворень в багатокомпонентних телуридах та перовскітах і можливості їх використання в детекторах X- та  $\gamma$ -випромінювання.

Робота повністю відповідає вимогам академічної доброчесності: всі отримані в ній результати є новими і належать безпосередньо автору, а результати інших авторів наведені з відповідними посиланнями.

### **Зауваження до дисертації**

1. На ст. 61 (fig. 8,a) наведено дифрактограми трьох зразків, з відмінними співвідношеннями між висотами найбільш інтенсивних рефлексів. Автором це пояснено зміною співвідношення між вмістом компонентів твердого розчину. Можна було б більш детально проаналізувати цей ефект з точки зору зміни структурної досконалості зразків. Також варто було б детальніше дослідити інтервал кутів відбивання в області, де можливе спостереження рефлексів від чистого телуру. Це, ймовірно, дало б можливість точніше ідентифікувати склад цих включень.
2. На ст.70 (fig. 11), а також на ст. 203 (fig. 10), наведено модельні криві для рухливості електронів і дірок, але опис моделі, на основі якої проводився розрахунок, не наведено.
3. На ст. 84 для інтерпретації властивостей діодної структури використано модель в якій час життя електронів і дірок вважалися однаковими. Попри те, що результати розрахунку добре узгодились з експериментальними, варто було б обґрунтувати такий вибір.
4. У третьому розділі дисертаційної роботи аналізуються моделі дефектної підсистеми кристалів з використанням теорії квазіхімічних рівнянь. Зважаючи на встановлений в роботі вплив включень телуру на процеси

компенсації точкових дефектів варто було б ввести в пропоновані системи рівнянь відповідні реакції взаємодії.

5. На ст. 227 у першому абзаці конспективно обговорюється вплив різних дефектів на детекторні властивості і з сказаного можна зробити висновок, що включення телуру не відноситься до об'ємних дефектів. Варто було б уточнити це твердження.

### **Висновок щодо відповідності дисертації встановленим вимогам**

Зроблені зауваження не впливають на загальний високий науковий рівень дисертації, не піддають сумніву основні наукові результати, отримані автором, та їх практичне значення. Вважаю, що дисертація Копача О.В. є завершеним науковим дослідженням, в якому отримані нові науково обґрунтовані результати. За актуальністю, обсягом досліджень, науковим рівнем і практичною цінністю отриманих результатів дисертація Копача О.В. «Фізико-хімічні закономірності структурно-фазових перетворень в багатокомпонентних телуридах та перовскітах» відповідає вимогам "Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук", затвердженого постановою № 1197 Кабінету Міністрів України від 17.11.2021, із подальшими змінами № 502 від 19.05.2023, № 507 від 03.05.2024 та № 928 від 30.07.2025, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук зі спеціальності 02.00.21 – хімія твердого тіла.

Офіційний опонент,  
доктор фізико-математичних наук,  
професор, професор кафедри фізики та астрономії  
Карпатського національного університету  
імені Василя Стефаника

  
Ігор ГОРІЧОК

ПІДПИС *Горічок І.*  
**ЗАСВІДЧУЮ**  
Начальник відділу кадрів  
*СМІШКО*  
Орест СМІШКО  
« 03 » 10 2025 р.

