

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу КОПАЧ Васи́лини Вікторівни
**“ Фізико-хімічні закономірності фазових перетворень та властивості
стопів потрійної системи CdTe–ZnTe–MnTe ”,**
що подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.21 – хімія твердого тіла

Актуальність теми

Конструктори новітніх електронних приладів зацікавлені у використанні твердих розчинів на основі CdTe із легуванням телуридами цинку та марганцю. Розробка технології виплавки високоякісних напівпровідникових матеріалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ пов'язана із певними труднощами, зокрема, із неомогенністю зливків. Ці проблеми наростають при переході від низьколегованих твердих розчинів на основі CdTe до трикомпонентних твердих розчинів (наприклад, $Cd_{1-x}Zn_xTe$) і, ще в більшій мірі, до чотирикомпонентних стопів (сплавів) квазіпотрійної системи CdTe–ZnTe–MnTe. Тому дослідження процесів кристалізації стопів – актуальна задача для сучасного хімічного матеріалознавства напівпровідникових матеріалів.

Про актуальність теми дисертації свідчить те, що вона відповідає напрямкам науковим робіт, які проводяться кафедрою загальної хімії та хімічного матеріалознавства Інституту біології, хімії та біоресурсів Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича. Дисертаційна робота виконувалась за проектом УНТЦ Р406 «Удосконалення якості монокристалів (Cd, Zn) Te для цілей детектування гамма-випромінювання при кімнатній температурі» (2013–2015 рр.), у межах НДР «Розробка наукових основ отримання детекторів іонізуючого випромінювання та сонячних елементів на основі CdTe, легованого ізовалентними домішками 3d-металів (Mn, Zn)» (номер державної реєстрації 0115U003242, 2015–2019 рр.), «Пошук нових бінарних та потрійних сполук на основі CdTe з покращеними характеристиками» (номер державної реєстрації 0115U002227; 2015–2019 рр.), «Синтез монокристалів Cd(Zn)Te, дослідження ВАХ синтезованих зразків до та після опромінення швидкими електронами чи гамма-квантами» (номер державної реєстрації 0117U003866с; 2017 р.), «Створення нових матеріалів для детекторів іонізуючого випромінювання та оптоелектроніки на основі твердих розчинів системи Cd–Mn–Te» (номер державної реєстрації 0118U000143; 2018–2020 рр.) і «Радіаційно стійкі матеріали для детектування йонізуючого та ІЧ випромінювання» (номер державної реєстрації 0121U112421; 2021–2023 рр.).

Оцінка обґрунтованості наукових положень дисертації, висновків, їх достовірність і новизна

Представлені в дисертаційній роботі дослідження виконані на високому науковому рівні з використанням сучасних експериментальних та

теоретичних методів: прецизійний диференціальний термічний аналіз із великою роздільною здатністю в часі для вивчення фазових переходів між твердою та рідкою фазами; рентгенофазовий аналіз; метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії; рентгено-флуоресцентний аналіз; ІЧ-спектроскопія для дослідження оптичних властивостей кристалів одержаних твердих розчинів; метод вимірювання вольт-амперних характеристик для дослідження електричних характеристик кристалів твердих розчинів; високотемпературні електричні вимірювання.

Достовірність отриманих даних забезпечена використанням комплексу сучасного атестованого і перевіреного обладнання та надійних перевірених методик проведення експериментів, проведено дублюючі експерименти і застосовано класичні методики їх обрахунку. **Достовірність та обґрунтованість наукових положень та висновків**, зроблених у роботі, базується на аналізі великого масиву даних і не викликає заперечень. Все зроблено достатньо ретельно.

Найвагоміші елементи наукової новизни дисертації В.В. Копач:

- вперше досліджено області поверхні ліквідусу та солідусу в квазі-потрійній системі CdTe–ZnTe–MnTe зі сторони CdTe;
- вперше досліджено закономірності явища післятоплення в розтопах вказаної системи;
- досліджено вплив термообробки розтопу на електричні та оптичні властивості кристалів вказаних твердих розчинів;
- удосконалено методику отримання кристалів твердих розчинів CdTe–ZnTe–MnTe із заданими властивостями.

Значимість результатів дисертаційної роботи для науки і практики

Наукове та практичне значення роботи полягає в отриманні великого масиву даних для багатокомпонентних стопів і розтопів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x = 0,05-0,30$; $y = 0,05-0,15$). Вони знайдуть застосування в роботах пошукового, наукового і прикладного характеру. Отримані результати становлять надійну базу даних для створення термодинамічного опису багатокомпонентної системи Cd–Zn–Mn–Te. Отримані результати про області поверхні ліквідусу та солідусу цієї системи можуть знайти застосування для оптимізації режимів отримання високолегованих напівпровідникових матеріалів на основі CdTe з метою покращення структурної досконалості вирощуваних кристалів. На основі отриманих результатів залежності величин параметрів ґратки та ширини забороненої зони злитків $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ від концентрації марганцю та цинку можна прогнозувати та контролювати параметри вирощених матеріалів, змінюючи хімічний склад і температурні режими.

Повнота опублікування основних результатів дисертації

Матеріали дисертації опубліковано у 13 роботах, з них 8 – у фахових українських та зарубіжних наукових виданнях. Про достатню апробацію

роботи на наукових конференціях свідчать 5 тез доповідей. Автореферат за змістом ідентичний дисертації.

Аналіз змісту дисертаційної роботи

Дисертація складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних у роботі літературних джерел. Дисертація викладена на 124 сторінках, містить 12 таблиць і 99 рисунків. Список використаних літературних джерел нараховує 94 найменування.

Вступ достатньо добре висвітлює актуальність дисертаційної роботи, її зв'язок з науковими темами кафедри, де вона виконувалася, мету і задачі дослідження, об'єкти, предмет та методи дослідження, наукову новизну отриманих результатів і їх практичну цінність, особистий внесок здобувача та інші питання.

Перший розділ містить огляд літератури за темою дисертаційної роботи. Представлено фазові рівноваги в подвійних Cd–Te, Zn–Te, Mn–Te та потрійних CdTe–ZnTe, CdTe–MnTe, ZnTe–MnTe системах. Розглянуто структурні, оптичні, електричні властивості кристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ та $Zn_{1-x}Mn_xTe$. Підкреслено схожість та відмінність між властивостями даних сполук. Вказано на незначну кількість літературних даних щодо структурних особливостей кристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$, та їх оптичних і електричних властивостей залежно від вмісту марганцю та цинку. Наголошено, що великий науковий інтерес викликає дослідження концентраційного впливу марганцю та цинку на параметри ґратки кристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$, а також їх вплив на значення ширини забороненої зони та питомого опору.

У другому розділі наведено методики синтезу стопів системи CdTe–MnTe–ZnTe та проведення їх диференціального термічного і рентгенофазового аналізу. Описано методику вирощування кристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x = 0,10-0,30$; $y = 0,05-0,15$) вертикальним методом Бріджмена та розглянуто використані у роботі методи їх дослідження: ІЧ-мікроскопії, вимірювання вольт-амперних характеристик, проведення високотемпературних електричних вимірювань. Для всіх експериментів, які передбачають розрахунки, вказано похибки та методику статистичної обробки результатів.

Третій розділ присвячено опису та обговоренню отриманих результатів дослідження фазових рівноваг системи CdTe–MnTe–ZnTe зі сторони CdTe. Встановлено, що з підвищенням вмісту MnTe у вихідних стопах від 10 до 30 %, температура початку ефекту топлення стопів (солідус системи) має тенденцію до зниження, у той час збільшення вмісту ZnTe у стопах призводить до підвищення температури початку ефекту топлення досліджуваних зразків.

Четвертий розділ присвячено вирощуванню монокристалів та дослідженню їх якості. У результаті роботи отримано 9 злиwkів різного складу і вирощено серію монокристалів $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yTe$ ($x = 0,10-0,30$; $y =$

0,05–0,15). Досліджено кількісний розподіл вкраплень другої фази у вирошених зливках. На основі результатів рентгеноструктурних досліджень визначено, що значення сталої ґратки досліджених злиwkів лінійно зменшується від 643(1) пм до 637(5) пм зі збільшенням вмісту марганцю та цинку. У результаті проведених оптичних вимірювань встановлено, що величина ширини забороненої зони кристалів $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x = 0,10\text{--}0,30$; $y = 0,05\text{--}0,15$) лінійно зростає зі збільшенням вмісту MnTe та ZnTe .

У п'ятому розділі описуються дослідження електричних властивостей кристалів твердих розчинів $\text{CdTe}\text{--}\text{MnTe}\text{--}\text{ZnTe}$. Вивчення природи домінуючих носіїв заряду у кристалах $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Te}$ за різних температур показали, що в них підвищений вміст вакансій металу.

Висновки дисертаційної роботи ґрунтуються на великому масиві надійних і різносторонніх експериментальних даних і логічно впливають із результатів роботи, лаконічно відображаючи її зміст.

До дисертаційної роботи можна зробити такі побажання і зауваження:

1. В огляді літератури не представлені кристалографічні дані для фаз квазіпотрійної системи $\text{CdTe}\text{--}\text{ZnTe}\text{--}\text{MnTe}$, що дещо затрудняє сприйняття першого розділу.

2. Дисертація оформлена добре, але рисунки у розділі 1 (рис. 1.2–1.6 та ін.) містять занадто дрібні знаки і символи. Крім цього, рис. 1.2 та 1.6 містять непояснені знаки і тому вони взагалі незрозумілі без звернення до оригінальної статті [5].

3. Висновки авторів [5] щодо поліморфізму CdTe і ZnTe позитивно оцінені в підрозділі 1.1, але в підсумках експериментальних результатів цьому питанню, як здається опоненту, належної уваги не приділили.

4. У дисертаційній роботі ДТА виконано із трьома швидкостями зміни температури: 0, 5 і 10 К/хв. Із практики застосування ДТА опонент знає, що зміна швидкості нагріву/охолодження впливає на покази термопари і треба це враховувати при проведенні калібрування. Дійсно, навряд щоб покази термопари були однаковими в умовах статичної ізотермічної витримки (0 К/хв.) і в динамічних умовах при зміні температури. Це враховано і як?

5. Щодо наведених механізмів процесів топлення (рис. 3.3–3.5 та ін.) в опонента виникають певні сумніви у другому із них. Здається логічним, що у рідко-твердому стані при нижчій температурі відбувається процес розчинення компонентів твердої фази у рідкій (1), а близько до температури ліквідусу і при її досягненні тверда фаза стає рідкою (розтоплюється) у всьому об'ємі дуже швидко (2). Відомо, що у рідко-твердому стані швидко відбуваються процеси коагуляції і це узгоджується із механізмом (2). А в дисертації запропоновано механізм процесу (2) як "фрагментацію твердої фази" (див. стор. 54 та ін.). Чи є для цього у дисертантки абсолютно переконливі аргументи?

6. В рамках дисертаційної роботи використано дві температурних шкали, за Цельсієм і за Кельвіном, що не рекомендує робити відповідний ДСТУ.

Проте всі ці недоліки не є суттєвими, оскільки вони не ставлять під сумнів новизну та надійність отриманих результатів і висновків, винесених дисертанткою на захист.

Висновки про наукову роботу в цілому

Рецензована дисертаційна робота представляє собою закінчене наукове дослідження, яке відповідає паспорту спеціальності 02.00.21 – хімія твердого тіла. Автореферат адекватно відображає зміст дисертації. Дисертаційна робота робить значний внесок у розвиток сучасного хімічного матеріалознавства, хімії твердого тіла і фізичної хімії. Основний обсяг експериментальних робіт і вирішальний науковий внесок зроблено самою дисертанткою. За обсягом досліджень, новизною, науковим рівнем і практичною цінністю дисертація Копач Василини Вікторівни відповідає вимогам “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановами Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року №567 із подальшими змінами та від 17 листопада 2021 р. № 1197, а також вимогам Міністерства освіти і науки України до кандидатських дисертацій”, а дисертантка заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.21 – хімія твердого тіла.

Офіційний опонент
завідувач відділу фізичної хімії
неорганічних матеріалів
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України
д.х.н., с.н.с.



Анатолій БОНДАР

29 грудня 2022 р.

Підпис д.х.н. Анатолія БОНДАРЯ ЗАСВІДЧУЮ

Учений секретар Інституту
канд. фіз.-мат. наук



Валерій КАРТУЗОВ