ВІДГУК

офіційного опонента доктора технічних наук, старшого наукового співробітника **Литвиненка Володимира Вікторовича** на дисертацію **Олійника Сергія Володимировича** «*Фізичні основи формування електричних та фотоелектричних властивостей кристалів $A^{II}B^{VI}$ і електричних властивостей багатокомпонентних покриттів*», яка подана на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Актуальність роботи зумовлена широким спектром застосувань кристалів $A^{II}B^{VI}$ як матеріалів для виготовлення детекторів іонізуючого випромінювання, що набуває особливого значення в умовах енергетичного переходу, коли атомній енергетиці відводиться одна з провідних ролей. Іншим застосуванням цим матеріалів є виготовлення детекторів УФ випромінювання в тому числі для застосування як «сонячно сліпих» детекторів, які ідентифікують ракети по власному УФ випромінюванню продуктів спалюваних газів, тоді як інші складові спектру, зокрема, ІЧ стають в цьому екранованими через фонове сонячне випромінювання.

Особливістю внутрішньої будови кристалів $A^{II}B^{VI}$ є суміш іонного та ковалентного зв'язку, що зрештою зумовлює нелінійність їх електрофізичних характеристик внаслідок чутливості до дефектів упаковки і відхилень від стехіометричного складу, що виникають в процесі вирощування цих кристалів. Виробництво цих кристалів з належною якістю потребує технологічної оснастки, зокрема, тиглів з гладкими, термостійкими, хімічно інертними поверхнями. З огляду на це є попит на технології одержання термостійких покриттів типу WC а також покриттів з високоентропійних сплавів. Отже проблема, що вирішується роботі є актуальною.

Зміст роботи відповідає формулі спеціальності, оскільки проблема, що в ній вирішується, присвячена встановленню фізико-технологічних властивостей напівпровідників $A^{II}B^{VI}$, розробці наукових основ технології

вдосконалення властивостей кристалічних матеріалів за конкретним функціональним призначенням.

Робота виконана **згідно з науковою тематикою** установи – місця виконання, що підтверджується зареєстрованими в належному порядку НДР.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій, їхня достовірність.

Наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані в дисертації Олійника С.В., повною мірою обґрунтовані та достовірні з огляду на те, що:

- постановка проблеми ґрунтується на сучасних знаннях щодо особливостей формування електричних та фотоелектричних властивостей кристалів $A^{II}B^{VI}$ та електричних властивостей покриттів WC і високоентропійних сплавів Ti-V-Zr-Nb-Hf шляхом різноманітних обробок;
- експериментальні дослідження ґрунтуються як на традиційних методах (растрова електронна мікроскопія, оптична мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз) так і нових авторських, що захищені патентами, підходами до вивчення електрофізичних властивостей кристалів $A^{II}B^{VI}$ і багатокомпонентних покриттів, які доповнюються математичним моделюванням та обробкою, зокрема, методом регуляризації Тихонова;
- здобуті результати опубліковані у міжнародних та вітчизняних рецензованих виданнях.

Наукова новизна результатів дисертації полягає в наступному.

1. Розроблено модифікацію метода скануючої фотодіелектричної спектроскопії для визначення енергетичного положення локалізованих станів носіїв заряду в розширеному на 0,1 еВ інтервалі енергій та метод вимірювання у змінному електричному полі питомого електроопору

високоомних матеріалів з урахуванням дисперсії комплексної діелектричної проникності.

2. **Вперше** встановлено фізичні механізми зміни дійсної та уявної частин низькочастотної діелектричної проникності в межах усього об'єму кристалічних зливків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та ZnSe. Вони полягають в тому, що аномально великі значення діелектричної проникності зумовлені нерівноважним станом системи електрично активних точкових дефектів таких кристалів, що і спричиняє необоротні зміни електрофізичних властивостей кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та ZnSe під дією зовнішніх факторів. Цей ефект дозволяє визначати межі експлуатаційної стабільності характеристик сенсорів іонізуючого випромінювання, виготовлених із зливків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та ZnSe.

3. **Вперше** запропоновано спосіб покращення діелектричних характеристик кристалів ZnSe та їх просторової однорідності складових низькочастотної діелектричної проникності при одночасному зниженні рівня дисипації енергії поля на ≈ (80 – 90)% шляхом введення в кристали легуючих атомів Cr з концентрацією 10^{18} $см^{-3}$.

4. **Вперше** встановлено, що для значного збільшення діелектричної проникності і коефіцієнта діелектричних втрат в низькочастотній області у кристалів $CdWO_4$ є доцільним їх легування атомами Bi (10^{-3} мас.%) та проведення високотемпературного відпалу в водневій атмосфері.

5. **Вперше** запропоновано підхід до створення композитного матеріалу на основі кристалітів $A^{II}B^{VI}$ та діелектричної матриці особливостями якого є збільшена концентрація приповерхневих локалізованих станів носіїв заряду та відповідно можливість керованої зміни як частотних, так і спектральних характеристик фотодіелектричного ефекту в матеріалах при дії світла або рентгенівського випромінювання..

6. **Вперше** встановлено ефект стабілізації дійсної та уявної частин діелектричної проникності кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ в низькочастотній області

внаслідок опромінення дозами гама-випромінювання, які не здатні створити радіаційні дефекти.

7. **Вперше** експериментально показано, що чутливість комплексної діелектричної проникності кристалів типу $Cd_{1-x}Zn_xTe$ до гама-випромінювання зі значеннями дози, не здатної створити радіаційні дефекти, зумовлена наявністю суттєво нерівноважного стану власних дефектів структури внаслідок відхилення складу від стехіометричного.

8. **Вперше** експериментально встановлено, що електрофізичні властивості нітридних покриттів на основі високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf відображають макроскопічні неоднорідності, що виникають внаслідок включень, які відрізняються складом та розміром, і виникнення яких зумовлене недосконалостями техніки формування покриттів. Це явище можна застосувати для оцінки якості нанесення нітридних покриттів на основі високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf та оптимізації фізико-технологічних факторів.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність.

Перший розділ присвячено огляду літератури, де аналізуються ефекти впливу внутрішньої будови кристалів на їх електрофізичні, фотоелектричні та механічні характеристики. Опрацьовано джерела внесення дефектів при вирощуванні кристалів різними способами. В цілому літературний огляд охоплює дослідницькі тренди в досліджуваній галузі і має відповідну часову рамку, яка відображає стадії розвитку техніки вирощування гетерокристалів. Розглянуто закономірності зміни питомого опору матеріалів GaAs в залежності від складу розплаву при зростанні кристала і радіальному розподілі питомого опору у зразках з різним вмістом миш'яку. Наведено приклад неоднорідності питомого електроопору монокристалічного Si у формі пластини. Як приклад впливу твердотільних фазових перетворень наведено ефект неоднорідності електрофізичних параметрів в

монокристалічному PbTe вздовж напряму росту злитку, що пов'язано з випадінням твердої фази Te.

Розглянуто вплив перезарядки дефектних центрів, що захоплюють носії заряду. Внаслідок чого при зниженні температури спостерігається зменшення напівширини максимуму власної фотопровідності твердих розчинів CuInSe, що зумовлено екрануванням потенціалу електричного поля, яке породжено флуктуаціями концентрації вакансій у катіонній підґратці.

Досить системно вивчено прояв впливу механічної обробки на властивості гетерокристалів. Проаналізовано результати щодо впливу механічної обробки на механічні та електрофізичні властивості монокристалів PbI, які були вирощені з газової фази та з розплаву. Відзначається лінійність ВАХ зразків PbI_2, які не піддавались механічній обробці або були отримані сколюванням. На відміну від перших, ВАХ шліфованих зразків відрізнялась нелінійністю.

В цілому перший розділ цілком переконливо обґрунтовує низку складових роботи виконання яких, зрештою, дозволяє вирішити проблему, що в ній ставиться.

Другий розділ описує експериментальні методики дослідження, які є авторськими і застосування саме яких дозволило здобути результати з належною коректністю, точністю та науковою обґрунтованістю.

Однією з ознак суцільності та ізотропності розподілу властивостей кристалу є значення вимірювання питомого електроопору в змінному чи постійному електричному полі. Особливості поведінки значень електроопору при цьому відбивають особливості будови на макрорівні, оскільки вони визначають електрону структуру матеріалу а отже і експлуатаційні властивості. В роботі досліджувались високоомні напівпровідники для яких найбільш інформативним є низькочастотний діапазон вимірювань. Для його реалізації був розроблений безконтактний метод, який дозволяє уникнути похибок вимірювання, властивих наприклад, зондовим методам. Розроблено та реалізовано методи вимірювання питомого електроопору високоомного

напівпровідника в змінному електричному полі, що враховує дисперсію комплексної діелектричної проникності, визначення розподілу електрофізичних неоднорідностей в кристалічних матеріалах в формі пластини або циліндра. Розроблено метод для вимірювання енергетичного спектру локалізованих станів носіїв заряду для фотодіелектричної спектроскопії.

В третьому розділі дисертації вивчались електрофізичні характеристики кристалів ZnSe та Cd1-xZnxTe. Автором запропоновано масштабний критерій розгляду значущості чинників, що визначають кінцеві характеристики кристала. Зокрема таких, як виникнення конвекційних потоків в розплаві, термопружних напружень в кристалічній фазі та інших, що зумовлюють виникнення двовимірних дефектів структури, які в подальшому будуть трансформуватись в електрофізичні властивості. Для дослідження оптичних характеристик було одержано зображення зразка ZnSe в паралельному пучку поляризованого білого світла. Враховуючи наявність ефекту подвійного променезаломлення в кристалах ZnSe, було запропоновано досліджувати це явище для перпендикулярної орієнтації осі зразка циліндричної форми по відношенню до світлового потоку. Одержано залежності інтенсивності розсіяного світла від переміщення приймача світла в напрямку осі зразка.

Знайдено координатні залежності збільшень електроємності і тангенса кута діелектричних втрат системи електроди – зразок, зумовлені впливом немонохроматичного світлового потоку. Зроблено припущення, що монотонна зміна приростів електроємності та тангенса кута діелектричних втрат в напрямку росту кристалу ZnSe визначається змінами в системі точкових дефектів внаслідок відхилення складу кристала від стехіометричного при його кристалізації з розплаву. Враховуючи анізотропію утворення дефектів, для виявлення в зразках циліндричної форми неоднорідностей, що породжують подвійне променезаломлення, пропонується використовувати орієнтацію осі зразка перпендикулярно

світлу, фіксуючи зображення зразка в поляризованому світлі при різних кутах повороту зразка відносно своєї осі. Для виявлення неоднорідностей діелектричних та фотодіелектричних властивостей пропонується застосовувати прилад, який забезпечує контакт електродів до діаметрально протилежних точок поверхні зразка, його поворот навколо своєї осі, а також переміщення електродів в напрямку осі.

Було одержано залежність дійсної частини діелектричної проникності кристалів ZnSe від їх віддаленості від початку кристалічного злитка, виміряні за різних частот електричного поля. Зазначено, що відмінністю досліджених кристалів ZnSe є залежність їх діелектричних властивостей від положення конкретного кристала відносно початку зростання злитку.

Для кристалів Cd1-xZnxTe, зокрема зразків Cd1-xZnxTe з різними значеннями відносної діелектричної сталої та питомого електроопору одержані частотні залежності відносної діелектричної проникності та коефіцієнта діелектричних втрат. Виміряно радіальний розподіл ефективного значення уявної частини діелектричної проникності, характерне для зразків з кінцевої частини кристала. Встановлено, що дійсна, і уявна частина діелектричної проникності в більшій мірі корелює з вмістом Zn, ніж із вмістом інших компонент твердого розчину. Встановлено особливості розподілу дійсної і уявної частин діелектричної проникності кристалів для різних груп кристалів по розташуванню вздовж осі росту. Виміряно енергетичний спектр локалізованих станів у кристалах Cd1−xZnxTe. Як практичний висновок робиться твердження, що особливість складу має враховуватись при використанні кристалів в якості детекторів гамма-випромінювання, що функціонують за кімнатної температури, оскільки технічні характеристики таких приладів в значній мірі залежать від електрофізичних властивостей кристалічного напівпровідника.

Четвертий розділ присвячено вивченню впливу легування на властивості кристалів. Особливий інтерес становило дослідження впливу легування атомами Cr на діелектричні властивості зразків кристалів ZnSe,

виготовлених з різних частин вирощеного з розплаву злитка. Оскільки вони розглядаються як оптично активне середовище для генерації електромагнітного випромінювання середнього ІЧ-діапазону. Здійснено порівняння залежностей дійсної і уявної частин діелектричної проникності кристалів ZnSe та ZnSe:Cr від їхнього положення від початку кристалічного злитка, виміряні за різних частот електричного поля. Характерною особливістю легованих кристалів є також відсутність помітної температурної залежності для дійсної частини діелектричної проникності, в той час як уявна частина експоненційно швидко збільшується з температурою. З діаграми енергій активації уявної частини діелектричної проникності кристалів ZnSe і ZnSe:Cr витікає, що кристали, що містять легуючу домішку, відрізняються меншою кількістю наборів енергії активації для окремого зразка і більш слабкими змінами середнього значення цього параметра в межах кристалічного злитка. Це за припущенням автора пов'язано з утворенням асоціатів точкових дефектів з участю зазначених атомів і власних дефектів кристала. Серед експериментально здобутих результатів слід відзначити виміряні залежності відношення дійсної частини діелектричної проникності для двох різних орієнтацій кристалів ZnSe і ZnSe:Cr від їх положення від початку кристалічного злитка, виміряні при частоті електричного поля 10 кГц.

Розглянуто також кристали $CdWO_4$, як перспективний матеріал сцинтиляторів, та вплив на них домішок вісмуту і високотемпературного відпалу з метою одержання заданих оптичних та діелектричних властивостей. Як інструмент вивчення нових властивостей запропонована діелектрична спектроскопія, оскільки власні дефекти та легуючі домішки можуть чинити визначальний вплив на діелектричний відгук кристалів різного складу. Встановлено, що легування досліджених кристалів атомами Ві зумовлює кардинальні зміни кривих термостимульованої провідності (ТСП) та термостимульованої люмінесценції (ТСЛ). До них належать не типові порівняно вузькі максимуми, при цьому практично вся світлосума

запасається у двох характерних широких максимумах, що спостерігаються при температурах 180 К і 290 К. Пояснення цього ефекту автор вбачає в тому, що легування зразків $CdWO_4$ іонами Bi^{3+} зумовлює перебудову всієї структури дрібних пасток і центрів світіння, які визначають процеси ТСП та ТСЛ. Експериментально одержані частотні залежності дійсної і уявної частин діелектричної проникності кристалів нелегованих та легованих вісмутом CWO_4 до високотемпературного відпалу; після тривалого зберігання та після відпалу.

Встановлено істотні відмінності у спектральному розподілі діелектричної проникності і діелектричних втрат в кристалах $Cd_{0,86}Zn_{0,14}Te$, поверхня яких була послідовно піддана хімічному травленню, поліруванню і шліфовці.

П'ятий розділ присвячено впливові електромагнітних випромінювань різного діапазону на електричні та фотоелектричні властивості композитів на основі кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ і ZnSe. Перспектива використання таких композитів полягає в можливості змінювати в широких межах сукупну поверхню кристалітів а відтак здійснювати вплив на поверхневі електронні стани на процеси в електричних полях. Були одержані частотні залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності композиційних матеріалів, спектральна залежність уявної частини комплексної діелектричної проникності композиційних матеріалів на основі матриці з каучуку та кристалічного наповнювача складу ZnSe(Al). Становлять окремий інтерес дозові залежності діелектричної проникності кристалів Cd1-xZnxTe, виміряні при різних частотах електричного поля.

Шостий розділ присвячено особливостям формування термостійких зносостійких покриттів на основі WC та високоентропійних сплавів. З'ясовано закономірності фазоутворення в залежності від параметрів технологічних режимів осадження. Запропоновано визначення електрофізичних характеристик для діагностики якості одержуваних покриттів. Цей розділ можна розглядати як поширення методик апробованих

в попередніх розділах на іонно-плазмові та вакуумно-дугові технології одержання зміцнюючих та захисних покриттів.

Повнота викладу в опублікованих працях.

Результати дисертації опубліковані в провідних вітчизняних та зарубіжних виданнях. За методикою підрахунку фахових статей, що враховує коефіцієнти належності до вищих квартилів міжнародних науковометричних баз Scopus та Web of Science, в роботі налічується еквівалент 23 статей. Реферат повністю відображає зміст дисертаційної роботи.

Разом з тим до роботи є наступні зауваження:

1. В роботі не приділено уваги обґрунтуванню напрямків практичних застосувань покриттів на основі WC та високоентропійних сплавів для приладної реалізації результатів, що стосуються кристалів $A^{II}B^{VI}$, наприклад, як покриттів тиглів для виплавки кристалів. Не наведено переконливих аргументів яким чином їх застосування здатне покращити властивості кристалів.

2. По тексту роботи трапляються невдалі терміни, наприклад, «чисельні досліди», тоді як слід писати «численні дослідження», «ячейки» тоді як слід писати «комірки», «проходячому ІЧ випромінюванні» тоді як слід писати «проникаючому ІЧ випромінюванні».

3. В роботі наводяться результати, що стосуються впливу малих доз іонізуючого випромінювання на електрофізичні властивості кристалів. Тоді як не приділено уваги радіаційній обробці напівпровідників, як інструменту створення дефектів для рекомбінації нерівноважних носіїв заряду. Адже цей метод є альтернативою дифузійного легування напівпровідників.

Разом з тим зауваження не зменшують позитивного враження від роботи.

Висновок.

В роботі вирішено науково-технічну проблему ідентифікації просторового розподілу електрофізичних характеристик в кристалах $A^{II}B^{VI}$ та високоентропійних покриттях з метою одержання матеріалів з заданими властивостями для виготовлення датчиків УФ та іонізуючого випромінювання. Дисертація «Фізичні основи формування електричних та фотоелектричних властивостей кристалів $A^{II}B^{VI}$ і електричних властивостей багатокомпонентних покриттів» відповідає вимогам МОН України, які висуваються до робіт на здобуття ступеня доктора наук, зокрема п. 7 та 9 Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктор наук, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 року №1197, а її автор, Олійник Сергій Володимирович, безумовно, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,
директор Інституту електрофізики
і радіаційних технологій НАН України
доктор технічний наук,
старший науковий співробітник Володимир ЛИТВИНЕНКО

10.11.2023

Підпис В. Литвиненка
ЗАСВІДЧУЮ
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР
«10» 11 2023