

Відгук
офіційного опонента **Малинича Сергія Захаровича**
на дисертаційну роботу
Олійника Сергія Володимировича
«Фізичні основи формування електричних та фотоелектричних
властивостей кристалів $A^{II}B^{VI}$ і електричних властивостей
багатокомпонентних покріплів»,
подану на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізики твердого тіла

Беззаперечною ознакою високого рівня технологічного розвитку держави та суспільства є не лише опанування якомога ширшим діапазоном властивостей матеріалів, але й можливості їх спрямованого отримання в процесі виготовлення та/або подальшої обробки. Значною мірою це стосується електричних та оптичних властивостей напівпровідників та діелектриків, позаяк на даний час саме вони покладені в основу функціонування різноманітних елементів та пристройів – від побутових до високотехнологічних включно із медичною та військовою сферою. Можна відзначити два підходи до застосування матеріалів. З одного боку, використовують досконалі – «ідеальні» – кристали з мінімальною концентрацією домішок і дефектів. Властивості таких матеріалів загалом передбачувані відомими теоретичними моделями та відповідають сучасній науковій парадигмі. І навпаки, створення істотно неоднорідних кристалів, що містять домішки та дефекти структури, надає матеріалам унікальних фізичних властивостей, чим значно розширює область їх застосування. В обидвох випадках необхідним є вироблення загальних підходів щодо формування бажаних фізичних характеристик матеріалів. Особливо це стосується неоднорідних кристалів, у яких взаємодія між точковими та об'ємними дефектами призводить до виникнення пружного та електричного полів, що значно ускладнює процес керованого синтезу матеріалів.

Незважаючи на те, що неорганічні напівпровідники та діелектрики є чи найкраще вивченими об'єктами фізики твердого тіла, залишається багато невирішених завдань, серед яких отримання бажаних фізичних характеристик матеріалів є першочерговим.

Дисертаційна робота Олійника Сергія Володимировича якраз присвячена вирішенню широкого кола питань щодо розвитку та обґрунтуванню методів спрямованого отримання електричних і фотоелектричних властивостей кристалів класу $A^{II}B^{VI}$, серед яких досліджено важливі матеріали для інфрачервоної техніки

та детектування гама-випромінювання як ZnSe, Cd_{1-x}Zn_xTe і CdWO₄, а також електричних властивостей сполуки WC і високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf, які широко використовуються у машинобудуванні та промисловості для підвищення зносостійкості деталей та антикорозійного захисту. Таким чином, наукові результати, здобуті під час досліджень та висвітлені у дисертації, мають як фундаментальне, так і прикладне значення, відповідають запитам сучасного матеріалознавства, що безсумнівно підтверджує **актуальність дисертаційної роботи.**

З аналізу дисертаційної роботи та відповідних публікацій дисертанта випливає, що до дисертації увійшли дослідження, проведені автором протягом 2011 – 2023 рр. Варто відзначити, що дослідження проводилися у ході виконання держбюджетних НДР «Фізичні властивості кристалів типу CdZnTe з просторово впорядкованими змінами складу» (номер держреєстрації 0110U008144, 2011 – 2013); «Отримання та комплексне дослідження текстурзованих композиційних матеріалів на основі мікроクリсталічних фоточутливих та сцинтиляційних халькогенідів цинку» (0115U004883, 2013 – 2015); «Фізико-технічні основи формування багатокомпонентних, наноструктурованих функціональних покриттів» (0118U003840, 2018 – 2020); «Дефектно-домішкові стани кристалів A^{II}B^{VI}: вплив термообробки і легування на електрофізичні та фотоелектричні властивості» (0117U005435, 2018 – 2020); «Розроблення методів синтезу багатокомпонентних покриттів на основі високоентропійних сплавів шляхом розорошення множини окремих компонентів» (0121U112197, 2021 – 2022). Як видно, тема дисертації повністю відповідає тематиці науково-дослідних робіт. Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізики Національного аерокосмічного університету ім. М.Є. Жуковського «Харківський авіаційний інститут».

Наукова новизна отриманих результатів. Здавалося би, що нового можна ще зробити у такій добре дослідженій царині як фізики напіпровідників та діелектриків? Проте, як показує знайомство із дисертаційною роботою, дисертантом отримано низку нових вагомих результатів. Результати достатньо повно викладені у розділах 3–6 дисертації, але серед найбільш вагомих можна виділити наступні:

1. Дисертантом розроблено новий метод вимірювання питомого електроопору високоомних матеріалів у змінному електричному полі з урахуванням дисперсії комплексної діелектричної проникності, а також здійснено модифікацію метода сканувальної фототодіелектричної спектроскопії, що дало

змогу визначити енергетичне положення локалізованих станів носіїв заряду у розширеному на 0,1 еВ інтервалі енергій.

2. Вперше встановлено та пояснено закономірні зміни дійсної та уявної частин низькочастотної діелектричної проникності у межах всього об'єму кристалічних зливків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $ZnSe$. Такий розподіл необхідно враховувати при виготовленні сенсорів іонізуючого випромінювання.

3. Вперше встановлено, що введення у кристал $ZnSe$ домішкових атомів Cr з концентрацією 10^{18} см^{-3} суттєво покращує його діелектричні характеристики, зокрема покращує просторову однорідність складових низькочастотної діелектричної проникності та, водночас, знижує рівень дисипації енергії поля на (80 – 90)%.

4. Вперше встановлено збільшення низькочастотної діелектричної проникності кристалів $CdWO_4$ і коефіцієнта діелектричних втрат (у 15 та 40–500 разів, відповідно) внаслідок легування кристалів атомами Bi (10^{-3} мас.%). До такого ж ефекту призводить і високотемпературний відпал у водневій атмосфері.

5. Вперше продемонстровано, що збільшення концентрації приповерхневих локалізованих станів носіїв заряду шляхом створення композитів на основі кристалітів $A^{II}B^{VI}$ та діелектричної матриці забезпечує керовану зміну як частотних, так і спектральних характеристик фотодіелектричного ефекту у цих матеріалах під дією світла або X-променів. Керування концентрацією приповерхневих локалізованих станів носіїв заряду забезпечується зміною розмірів або електропровідності кристалітів $A^{II}B^{VI}$.

6. Вперше встановлено, що дія ультрамалих експозиційних доз гама-випромінювання (10 – 40 Р) забезпечує стабілізацію дійсної та уявної частин діелектричної проникності кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ в області низьких частот.

7. Вперше експериментально показано, що створення суттєво нерівноважного стану власних дефектів структури внаслідок відхилення складу від стехіометричного зумовлює чутливість комплексної діелектричної проникності кристалів типу $Cd_{1-x}Zn_xTe$ до гама-випромінювання з малою експозиційною потужністю дози 700 мкР/год.

8. Вперше експериментально встановлено, що макроскопічна неоднорідність електрофізичних властивостей нітридних покріttів на основі високоентропійного сплаву $Ti-V-Zr-Nb-Hf$, отриманих вакуумно-дуговим методом, визначається включеннями, що виникають при створенні покріttів. Для формування однорідних за електричними властивостями вказаних покріttів необхідно забезпечити технологічні умови, що запобігатимуть появи таких включень.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень та висновків. На підставі наведеної у дисертації інформації можна стверджувати, що поставлені наукові задачі були всебічно розглянуті і розв'язані за допомогою адекватних сучасних добре апробованих методів та засобів вимірювання характеристик матеріалів, що дозволяє говорити про достовірність та надійність отриманих результатів. Серед арсеналу методів та засобів, використаних дисертантом, можна вказати такі надійні та потужні методи як оптико-поляризаційна та електронна мікроскопія, Х-променевий мікроаналіз, енергодисперсійний метод, атомно-абсорбційна спектроскопія, діелектрична спектроскопія, сканувальна фотодіелектрична спектроскопія, термостимульована люмінесценція, фотопровідність. Крім того, за участі дисертанта розроблено комплекс нових методів дослідження, що забезпечують визначення питомого електроопору високоомних кристалів $A^{II}B^{VI}$ з урахуванням діелектричної дисперсії та встановлення розширеного спектру енергій локалізованих станів. Згадані методи захищені патентами України. Дисертантом виконано комп'ютерне моделювання потоків плазми у системі магнетронного розпорощення та здійснено вейвлет-аналіз при дослідженні електрофізичних і фотоелектричних властивостей кристалів. Сукупність використаних методів, узгодженість отриманих результатів, збіг теоретичних розрахунків з експериментальними даними, отриманими у даній роботі та у роботах інших авторів безперечно вказують на їх достовірність та свідчать про високу ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків. Про достовірність та вагомість отриманих результатів свідчить також перелік публікацій дисертанта. Зокрема, 13 із 19 наукових статей опубліковано у рецензованих журналах, що входять до наукометричних баз даних Web of Science та/або Scopus.

Практичне значення результатів роботи. Отримані у роботі результати безумовно мають неабияке значення для розуміння фізичних процесів, що відбуваються під дією домішок, дефектоутворення і взаємодії дефектів у кристалах $A^{II}B^{VI}$ та високоентропійних сплавах Ti-V-Zr-Nb-Hf, а отже, поглиблюватимуть фундаментальні знання у даній галузі. Разом з тим, цілком очевидне практичне значення отриманих дисертантом результатів, що полягає у наступному:

- розроблено нові методи дослідження високоомних кристалів серед яких метод вимірювання питомого електроопору з урахуванням діелектричної дисперсії та методи визначення розподілу електрофізичних параметрів в межах усього кристалічного злитку;

- встановлені у роботі закономірності змін електрофізичних параметрів з відхиленням складу кристалів ZnSe та Cd_{1-x}Zn_xTe від стехіометричного можна використовувати для спрямованого пошуку умов покращення показників фізичних властивостей об'єму кристалів;
- шляхом легування кристалів ZnSe атомами Cr в концентрації 10^{18} см^{-3} можна досягти зменшення неоднорідності розподілу діелектричних характеристик та зниження рівня дисипації енергії змінного електричного поля, що дозволяє керувати електрофізичними властивостями цих кристалів; легування кристалів CdWO₄ домішкою Bi, а також відпал у парах водню забезпечують можливість створення на основі цих матеріалів високочутливих сенсорів електромагнітного випромінювання ємнісного типу;
- встановлений при дослідженні композитних матеріалів з вмістом кристалітів A^{II}B^{VI} вплив приповерхневих локалізованих станів носіїв заряду на частотні та спектральні характеристики фотодіелектричного ефекту буде корисним при створенні нових матеріалів оптоелектроніки;
- як показано у дисертаційні роботі, суттєво нерівноважний стан системи власних дефектів у кристалах типу Cd_{1-x}Zn_xTe можна використовувати для створення ефективних сенсорів іонізуючого випромінювання. У той же час, дією ультрамалих (10 – 40 Р) експозиційних доз гама-випромінювання можна досягти стабілізації електричних властивостей кристалів типу Cd_{1-x}Zn_xTe при їхньому використанні у детекторах іонізуючого випромінювання. Цей підхід заплановано до використання у Державному науково-дослідному технологічному інституті приладобудування (ДП НДТП);
- встановлений у роботі зв'язок мікротвердості зі сталою кристалічної ґратки та областю когерентного розсіяння X-променів багатокомпонентних покриттів на основі WC стане у пригоді для цілеспрямованого покращення механічних властивостей покрить і керованої зміни їхніх електричних властивостей.

Важливо, що отримані результати досліджень вже впроваджено у навчальний процес кафедри інтелектуальних вимірювальних систем та інженерії якості Національного аерокосмічного університету ім. М.Є. Жуковського «Харківський авіаційний інститут» при підготовці бакалаврів та магістрів за напрямками 152 «Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка» та 176 «Мікро- та наносистемна техніка».

Загальна характеристика роботи, оцінка стилю та мови дисертаций. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків до кожного розділу та загальних висновків, 3-х додатків. Загальний обсяг дисертації становить 321

сторінку, із яких 253 сторінки припадає на основний текст, 97 рисунків та 26 таблиць. Бібліографія складає 264 джерел.

Слід одразу відзначити гарну структурованість дисертації та логіку викладення. У першому розділі наведено грунтовний аналітичний огляд літератури, який дає повне уявлення про сучасний стан порушеної у дисертації проблеми. Другий розділ присвячений детальному опису методів дослідження електричних та фотоелектричних властивостей неоднорідних кристалічних матеріалів. У трьох наступних розділах послідовно викладено основний зміст та результати наукових досліджень дисертанта. Дисертація С.В. Олійника завершується загальними висновками, що стисло, проте адекватно, відображають суть основних здобутків дисертаційної роботи.

Читання дисертації залишає по собі дуже приемне враження, фрази гарно побудовані і відчувається, що дисертант прикладав багато зусиль до вдосконалення дисертації. За стилем написання дисертація радше схожа на монографію, що можна сприйняти як побажання дисертантові на найближче майбутнє. Стиль викладу результатів наукових досліджень, положень, висновків та рекомендацій забезпечує належне сприйняття прочитаного.

Апробація дисертаційної роботи. За результатами дисертаційного дослідження було опубліковано 31 роботу, серед яких 1 монографія та 19 статей у спеціалізованих наукових журналах (13 статей у реферованих журналах, що входять до міжнародних наукометричних баз даних Web of Science та/або Scopus, 6 – у фахових виданнях України). Крім того, деякі положення дисертації захищені 6-ма патентами України. Основні результати дисертаційної роботи С.В. Олійника були представлені на п'яти міжнародних наукових конференціях. Дисертаційна робота повністю викладена у наукових публікаціях дисертанта, які відповідають встановленим вимогам.

Зауваження до дисертаційної роботи. Дисертаційна робота, на мою думку, має деякі недоліки і варто зробити кілька зауважень та рекомендацій щодо викладення тексту дисертації.

1. Дисертантом запропоновано безконтактний метод вимірювань питомого електроопору високоомних напівпровідників типу CdZnTe, проте, на жаль, у дисертації не наведено точності вимірювань.
2. При дослідженні впливу відпалу в атмосфері водню та домішок легування Ві на оптичні та електрофізичні властивості кристалів CdWO₄ вимірювання енергетичного спектра пасток носіїв заряду доцільно було би виконати не лише до відпалу, але й після.

3. Вплив відпалу в електромагнітному полі надвисокої частоти на електрофізичні властивості кристалів CdZnTe варто порівняти із впливом традиційного методу відпалу на властивості зазначених кристалів.
4. Дисертантом встановлено вплив надзвичайно малих експозиційних доз гама-випромінювання на діелектричні властивості деяких кристалів CdZnTe. Оскільки ці кристали здебільшого використовуються для виговлення детекторів іонізуючого випромінювання, варто дослідити вплив зазначеного ефекту на технічні характеристики детекторів випромінювань.
5. У роботі встановлено зв'язок порушень стехіометрії кристалів CdZnTe із неоднорідністю їхніх електрофізичних властивостей. Не зрозуміло, чому такий зв'язок не враховувався при дослідженні неоднорідності електрофізичних властивостей покриттів карбіду вольфраму, для яких також властиві порушення стехіометрії.
6. Концентрація домішок при легуванні кристалів в роботі приведена у різних одиницях: 10^{18} см^{-3} для домішки Cr у кристалах ZnSe та 10^{-3} мас.\% для домішкових атомів Bi у кристалах CdWO₄. Для кращого сприйняття варто використовувати однакові одиниці вимірювання.
7. Для мікротвердості теж використано різні одиниці: HV (розділ 1) та ГПа (розділ 6). Не приведено пояснення одиниць HV.
8. У роботі використовуються різні позначення питомого опору при постійному електричному полі: ρ_c та ρ_{\perp} .
9. Незважаючи на загалом високий рівень написання дисертації, чіткість викладення матеріалу, трапляються невдалі, важкі для прочитання фрагменти. Так, наприклад, одне із речень (стор. 78) займає аж 15 рядків.
10. У тексті дисертації трапляються друкарські помилки, які втім, притаманні переважній більшості робіт такого гатунку.
11. Присутня помітна кількість слів, скалькованих з російської мови. Наприклад, ячейок замість комірок (стор. 96), мнимої замість уявної (стор. 230, 237), поляризуемість замість поляризовність (стор. 129, 130, 210, 235, рис. 3.12), окисел замість оксид (рис. 6.10) та деякі інші.

Однак, наведені недоліки не мають системного характеру і не призводять до хибного сприйняття змісту дисертації; вони у жодному разі не зменшують наукову та практичну цінність дисертаційної роботи, не впливають на її високий науковий рівень.

Загальні висновки. В цілому можна відзначити, що дисертаційна робота Сергія Володимировича Олійника «Фізичні основи формування електричних та

фотоелектричних властивостей кристалів $A^{II}B^{VI}$ і електричних властивостей багатокомпонентних покріттів» є завершеним, цілісним та глибоко аргументованим дослідженням, що вирішує важливе з науково-технічної точки зору питання фізики твердого тіла, а саме розроблення основ спрямованого формування електричних та фотоелектричних властивостей діелектричних кристалів $A^{II}B^{VI}$ та багатокомпонентних покріттів. Загальна структура, стиль та оформлення дисертаційної роботи відповідає змісту «Вимог до оформлення дисертації», затверджених Наказом № 40 МОН України від 12.01.2017 р. (із змінами, внесеними згідно з Наказом Міністерства освіти і науки № 759 від 31.05.2019 р.), Постанові КМУ № 261 від 23 березня 2016 р. «Про затвердження Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у закладах вищої освіти (наукових установах)» (із змінами, внесеними згідно з Постановами КМ № 283 від 03.04.2019 р. та № 502 від 19.05.2023 р.). Автореферат відповідає змісту дисертаційної роботи і повністю розкриває основні її положення.

На підставі наведених вище міркувань та зауважень щодо якості і актуальності дисертаційної роботи, наукової новизни та відповідності чинним нормативним документам вважаю, що її автор, Олійник Сергій Володимирович, безперечно заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізики твердого тіла.

Офіційний опонент

професор кафедри електромеханіки та електроніки
факультету ракетних військ і артилерії
Національної академії сухопутних військ
імені гетьмана Петра Сагайдачного
доктор фізико-математичних наук, професор



Сергій МАЛИНИЧ

Підпис С.З. Малинича засвідчує:

Заступник начальника Національної академії
сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного
з наукової роботи, доктор технічних наук, професор

полковник



Володимир ГРАБЧАК