

ВІДГУК
офіційного опонента
Хрипунова Геннадія Семеновича
на дисертаційну роботу Олійника Сергія Володимировича
«Фізичні основи формування електричних та фотоелектричних властивостей
кристалів $A^{II}B^{VI}$ і електричних властивостей багатокомпонентних покріттів», яку
представлено на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
за спеціальністю 01.04.07 – фізики твердого тіла

Актуальність теми.

В останні десятиліття спостерігається стрімке зростання інтересу науковців до електричних та фотоелектричних властивостей неоднорідних кристалічних систем різного типу, включаючи композити за основі напівпровідників та багатокомпонентні покріття. Головна привабливість таких систем пов'язана з можливістю докорінної зміни зазначених властивостей шляхом керованого впливу на дефектно-домішкову систему матеріалу у той чи інший спосіб. Особливий інтерес у цьому зв'язку становлять кристали сімейства $A^{II}B^{VI}$ та тверді розчини на їхній основі, адже цим матеріалам притаманні дефекти структури різних типів і неоднорідності складу. Складність проблеми формування електричних та фотоелектричних властивостей зазначених кристалів та твердих розчинів визначається впливом на їхню дефектно-домішкову систему чисельних факторів: методу та умов вирошування, якості сировини, дії на кристал термічного та інших відпалів тощо. До того ж дефекти структури зазвичай взаємодіють між собою та неоднорідно розподілені по об'єму матеріалу. З ними пов'язані пружні та електричні поля. Отже кристали $A^{II}B^{VI}$ та тверді розчини на їхній основі, як неоднорідні системи з широкими можливостями управління їхніми електричними та фотоелектричними властивостями, становлять значний науковий та практичний інтерес.

Не менший інтерес також становлять електричні та механічні властивості покріттів WC і високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf, що використовуються для підвищення зносостійкості деталей та інструментів в машинобудуванні та

авіаційно-космічній техніці. Ці матеріали, як і кристали $A^{II}B^{VI}$ створюються в суттєво нерівноважних умовах, при яких протікають процеси, пов'язані з неконтрольованим впливом фонових домішок та потоку іонів поблизу підкладки. Це зумовлює неоднорідність параметрів структури, морфології, механічних властивостей покріттів.

Тема дисертації пов'язана з виконанням науково-дослідних робіт кафедри фізики Національного аерокосмічного університету ім. М.Є. Жуковського «ХАІ». Основні результати дисертації було отримано під час виконання наступних 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 мікрокристалічних фоточутливих та сцинтиляційних халькогенідів цинку» (номер держреєстрації 0115U004883, 2013 – 2015); «Фізико-технічні основи формування багатокомпонентних, наноструктурованих функціональних покріттів» (номер держреєстрації 0118U003840, 2018 – 2020); «Дефектно-домішкові стани кристалів $A^{II}B^{VI}$: вплив термообробки і легування на електрофізичні та фотоелектричні властивості» (номер держреєстрації 0117U005435, 2018 – 2020); «Розроблення методів синтезу багатокомпонентних покріттів на основі високоентропійних сплавів шляхом розпорощення множини окремих компонентів» (номер держреєстрації 0121U112197, 2021 – 2022).

У зазначених НДР автор був виконавцем, приймав участь у постановці завдань досліджень, розробці методики їх вирішень, а також обговоренні одержаних результатів та написанні звітів.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.

Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, що викладено в дисертаційній роботі Олійника С.В., базується на інформованості про сучасний світовий рівень теоретичних знань і технічних розробок за даної тематики, а також на комплексному підході до вивчення визначених об'єктів та використанні новітніх експериментальних дослідженнях із застосуванням сучасних технічних засобів.

Достовірність результатів досліджень.

Достовірність результатів досліджень кристалічної структури, електричних та фотоелектричних властивостей кристалів, створених на їхній основі композитів, а також покриттів WC і високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf, підтверджується доповідями на міжнародних конференціях, публікаціями в провідних зарубіжних журналах та розробкою устаткування, за допомогою якого реалізуються запропоновані в дисертації оригінальні способи дослідження кристалічних структур.

До основних нових наукових результатів дисертації слід віднести наступне:

1. Встановлені закономірні зміни дійсної та уявної частин низькочастотної діелектричної проникності в межах усього об'єму кристалічних зливків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та ZnSe. Показано, що величина таких змін визначається відхиленням складу від стехіометричного й утвореними внаслідок цього власними дефектами структури і отже слугує критерієм стабільності характеристик сенсорів іонізуючого випромінювання, виготовлених з зазначених зливків.

2. Встановлено, що вплив легуючих домішок на показники діелектричних властивостей кристалів визначається не лише типом домішок, але й хімічним складом кристала, умовами росту та іншими чинниками, що впливають на утворення точкових дефектів. Зокрема, легування атомами Cr з концентрацією 10^{18} см⁻³ суттєво покращує просторову однорідність складових низькочастотної діелектричної проникності при одночасному зниженню рівня дисипації енергії поля в вирощених з розплаву кристалах ZnSe. У той же час легування атомами Bi (10^{-3} мас.%) кристалів CdWO₄ навпаки призводить до суттєвого підвищення рівня дисипації енергії поля, що пов'язано з виникненням області сильної дисперсії діелектричної проникності. Зазначені особливості впливу легування на електрофізичні властивості кристалів зумовлені взаємодією атомів домішок з різноманітними власними дефектами кристала.

3. Показано, що збільшення концентрації приповерхневих локалізованих станів носіїв заряду шляхом створення композитів на основі кристалів A^{II}B^{VI} та діелектричної матриці розширює можливості управління характеристиками фотодіелектричного ефекту в матеріалах при дії як світла, так і рентгенівського випромінювання.

4. Встановлено, що дія ультра малих (10 – 40 Р) експозиційних доз гамавипромінювання забезпечує стабілізацію дійсної та уявної частин діелектричної проникності кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ в низькочастотній області завдяки дифузії та подальшому захопленню точкових дефектів на гетери. З іншого боку, створення нерівноважного стану системи власних дефектів внаслідок відхилення складу від стехіометричного зумовлює підвищену чутливість зазначених кристалів до гамавипромінювання з експозиційною потужністю дози усього 700 мкР/годину. При цьому усереднені по сукупності зразків абсолютні значення змін частин комплексної діелектричної проникності, спричинених випромінюванням, закономірно зменшуються з частотою.

5. Встановлено, що наслідком суттєво нерівноважних умов формування покриттів іонно-плазмовим методом є утворення покриттів карбіду вольфраму як нестехіометричних систем WC_{1-x} . У структурному відношенні ці матеріали є наноструктурованими та містять блоки з характерним розміром 30 нм. При товщині 8,8 мкм покриття мають текстуру (100). У випадку орієнтації електричного поля перпендикулярно поверхні покриттів спостерігається крупномасштабна неоднорідність їхніх електрофізичних властивостей. Встановлена взаємна кореляція мікротвердості, сталої кристалічної решітки та області когерентного розсіювання рентгенівських промінів для багатокомпонентних покриттів на основі WC. Це надає можливість направленого покращення як механічних, так і електричних властивостей зазначених покриттів шляхом оптимізації їхнього складу та умов формування.

6. Встановлено, що макроскопічна неоднорідність електрофізичних властивостей нітридних покриттів на основі високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf, отриманих вакуумно – дуговим методом, визначається включеннями, які виникли при формуванні покриттів і різняться між собою складом та характерним розміром. Тому головною умовою отримання однорідних за своїми електрофізичними властивостями покриттів Ti-V-Zr-Nb-Hf є усунення фізико-технологічних чинників формування зазначених включень.

Наукова новизна та практична значимість отриманих результатів.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Розроблено новий метод вимірювання в змінному електричному полі питомого електроопору високоомних матеріалів з урахуванням діелектричної дисперсії та модифікацію метода скануючої фототодіелектричної спектроскопії, що розширює визначення енергетичного спектра локалізованих станів носіїв заряду на 0,1 еВ.

2. Вперше встановлено та надано пояснення закономірним змінам дійсної та уявної частин низькочастотної діелектричної проникності в межах усього об'єму кристалічних зливків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $ZnSe$. Аномально великі значення діелектричної проникності свідчать щодо нерівноважного стану системи електрично активних точкових дефектів таких кристалів. Останнє обумовлює необоротні зміни електрофізичних властивостей кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $ZnSe$ під дією зовнішніх чинників. Дану закономірність запропоновано використовувати для визначення експлуатаційної стабільності характеристик сенсорів іонізуючого випромінювання, виготовлених із зливків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $ZnSe$.

3. Вперше встановлено, що введення в кристали $ZnSe$ легуючих атомів Cr з концентрацією 10^{18} см⁻³ суттєво покращує діелектричні характеристики цих матеріалів, зокрема покращує просторову однорідність складових низькочастотної діелектричної проникності при одночасному зниженню рівня дисипації енергії поля на $\approx (80 - 90)\%$.

4. Вперше встановлено, що легування кристалів $CdWO_4$ атомами Bi (10^{-3} мас.%) так само як і високотемпературний відпал в водневій атмосфері зумовлює збільшення їх діелектричної проникності в 15 разів і коефіцієнта діелектричних втрат в (40 – 500) разів в низькочастотній області.

5. Вперше показано, 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 в матеріалах при дії світла або рентгенівського випромінювання. 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 низькочастотній області.

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/годину.

8. Вперше експериментально встановлено, що макроскопічна неоднорідність електрофізичних властивостей нітридних покріттів на основі високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf, отриманих вакуумно – дуговим методом, визначається включеннями, які виникли при формуванні покріттів і різняться між собою складом та характерним розміром. Тож, для формування однорідних за електричними властивостями нітридних покріттів на основі високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf необхідне виключення фізико-технологічних факторів, які обумовлюють утворення таких включень.

Практичне значення отриманих результатів

1. Розроблено комплекс методів дослідження, що охоплюють різні складові розроблення технологій виготовлення високоомних кристалів, а саме: методи вимірювання питомого електроопору з урахуванням діелектричної дисперсії, енергетичного спектра локалізованих станів носіїв заряду та методи визначення розподілу електрофізичних параметрів в межах усього кристалічного зливку.

2. Отримані дані щодо зв'язку закономірних змін електрофізичних параметрів з відхиленням складу кристалів ZnSe та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ від стехіометричного можуть використовуватись для пошуку умов покращення показників фізичних властивостей об'єму зазначених кристалів шляхом вдосконалення технології їх вирощування.

3. Послаблення неоднорідності розподілу діелектричних характеристик та зниження рівня дисипації енергії змінного електричного поля внаслідок легування

атомами Cr в концентрації 10^{18} см⁻³ кристалів ZnSe можна використовувати для покращення електрофізичних властивостей цих кристалів.

4. Легування домішкою Ві у концентрації 10^{-3} мас.%, а також відпал кристалів CdWO₄ у парах водню протягом 1,5 годин за температури 500°C забезпечують створення на основі цих матеріалів високочутливих сенсорів електромагнітного випромінювання ємнісного типу.

5. Встановлений при дослідженні композитів визначальний вплив приповерхневих локалізованих станів носіїв заряду на частотні та спектральні характеристики фотодіелектричного ефекту можна використовувати для створення нових матеріалів оптоелектроніки.

6. Встановлений зв'язок чутливості до гама-випромінювання з експозиційною потужністю дози 700 мкР/годину з суттєво нерівноважним станом системи власних дефектів в кристалах типу Cd_{1-x}Zn_xTe можна використовувати для створення нових прогресивних матеріалів для сенсорів іонізуючого випромінювання.

7. Дія ультра малих (10 – 40 Р) експозиційних доз гама-випромінювання може використовуватись для стабілізації електричних властивостей кристалів типу Cd_{1-x}Zn_xTe при їхньому використанні в детекторах іонізуючого випромінювання.

8. Кореляційний зв'язок мікротвердості зі сталою кристалічної решітки та областю когерентного розсіювання рентгенівських промінів багатокомпонентних покріттів на основі WC можна використовувати для цілеспрямованого покращення механічних властивостей і керованої зміни електричних властивостей зазначеніх покріттів шляхом оптимізації їхнього складу та умов формування.

Результати дисертації щодо стабілізації експлуатаційних характеристик електронних приладів на основі високоомних кристалів під впливом ультрамалих доз електромагнітного випромінювання впроваджено у державному науково-дослідному підприємстві ДП НДТП (м. Харків). Це підтверджено Актом впровадження науково-технічних результатів дисертаційного дослідження, який міститься в Додатку 2 дисертації.

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.

Результати досліджень було представлено та обговорено на 5 міжнародних конференціях і опубліковано в 26 роботах, з яких 1 монографія, 19 статей в

спеціалізованих наукових журналах і збірниках (13 – в реферованих журналах, що входять до міжнародних наукометричних баз даних Web of Science та/або Scopus і 6 у фахові виданнях України) та 6 патентів України. Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації. Дисертаційна робота відповідає вимогам Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника.

Оцінка змісту дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Олійника С.В. складається зі вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаної літератури та додатку.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, показана її наукова і практична цінність, сформульовані мета і задачі дослідження, які необхідно вирішити для її досягнення, описано зв'язок дисертації з науковими планами та темами, приведена апробація дисертаційної роботи і публікації.

В першому розділі розглянуто дані сучасної літератури, які стосуються впливу різних за природою та масштабним рівнем неоднорідностей на електрофізичні та фотоелектричні властивості об'ємних кристалічних систем. окрема розглянуто вплив на зазначені властивості дефектної структури, що утворилася природнім шляхом, в результаті дії на зразок іонізуючого випромінювання та електромагнітного випромінювання надвисокої частоти. Наводиться огляд експериментальних даних щодо електричних властивостей композитних негомогенних кристалічних систем.

У другому розділі описано нові оригінальні методами вимірювання електрофізичних та фотоелектричних величин кристалічних матеріалів, а також також засоби оптимізації технологічних параметрів інверсної магнетронної розорошувальної системи для формування багатокомпонентних покриттів.

Розглянуто безконтактні методи вимірювання питомого електроопору високоомних кристалів, яких враховується вклад діелектричної релаксації в уявну частину діелектричної проникності, та методи дослідження просторового розподілу неоднорідностей електрофізичних параметрів в зразках високоомних кристалічних матеріалів в формі пластини та циліндра. Описано модифікацію метода скануючої фотодіелектричної спектроскопії, який забезпечує вимірювання енергетичного спектра

локалізованих станів носіїв заряду в кристалах типу CdZnTe. Модифікація полягає в виконанні вимірювань при дії на кристал білого світла, завдячуючи цьому досягається розширення вимірюваного енергетичного спектра. Запропоновано оригінальний метод вимірювання експозиційної дози рентгенівського випромінювання, в якому вимірюється складові комплексної діелектричної проникності кристалічного детектора. Описано запропонований дисертантом підхід до побудови системи електроживлення інверсної магнетронної системи з множиною катодів-мішеней. Така система забезпечує формування покриттів з різною кількістю компонентів. Показана необхідність створення електричних потенціалів не лише на кожному з катодів-мішеней, але й на елементах технологічного відсіку, що забезпечує гнучкість та стабільність управління електроживлення генератора магнетронної системи.

В третьому розділі досліджено діелектричні, фотодіелектричні та оптичні властивості кристалів ZnSe та Cd_{1-x}Zn_xTe у зв'язку з відхиленням їхнього складу від стехіометричного та дефектами структури. Встановлено закономірний характер зміни низькочастотних діелектричних властивостей в межах усього об'єму кристалічних злитків сelenіду цинку, яку було вирощено з розплаву. Показано, що особливості такої неоднорідності властивостей визначаються залишковими механічними напруженнями, а також відхиленням складу від стехіометричного. З використанням вейвлет-аналізу показано, що зміна складу кристалів Cd_{1-x}Zn_xTe в напрямку їх росту та перпендикулярних до цього напрямках має не лише випадкові, але і закономірні компоненти. Ця неоднорідність складу визначається низкою чинників при росту кристалів з розплаву, зокрема відмінністю від одиниці коефіцієнта сегрегації Zn та відхиленням від стехіометрії. З використанням методу скануючої фотодіелектричної спектроскопії показано, що додаткове збудження кристала білим світлом при реалізації цього методу дозволяє досліджувати більш широкий енергетичний спектр локалізованих станів носіїв заряду.

В четвертому розділі досліджено вплив легування кристалів ZnSe (домішкою Cr) та CdWO₄ (домішкою Bi) на їх діелектричні властивості, а також вплив механічної обробки на електрофізичні та фотоелектричні властивості кристалів ZnSe та Cd_{1-x}Zn_xTe. Показано, що легування атомами Cr з концентрацією 10¹⁸ см⁻³ чинить суттєвий вплив на низькочастотні діелектричні властивості вирощених з розплаву

кристалів ZnSe. Суттєво, що при цьому суттєво послабляється крупномасштабна неоднорідність властивостей і знижується, в порівнянні з нелегованими кристалами, рівень діелектричних втрат. Легування атомами Ві з концентрацією 10^{-4} мас.% кристалів CdWO₄ зумовлює кардинальні зміни їхніх оптичних та електрофізичних властивостей. При цьому властивості як легованих, так і не легованих кристалів визначаються дефектами, що породжують сімейства електронних пасток з різними енергіями активації. Встановлено, що неоднорідність електрофізичних та фотоелектричних властивостей, сформована локальним деформуванням кристалів CdZnTe та ZnSe, визначається не лише створеними такою дією дефектами та пружними полями, але й початковими дефектами.

В п'ятому розділі описано результати дослідження впливу електромагнітного випромінювання з різною енергією квантів на електрофізичні та фотоелектричні властивості кристалів Cd_{1-x}Zn_xTe, а також композитів на основі цих кристалів та кристалів ZnSe. Показано, що композити, створені на основі цих кристалів та діелектричної матриці, при дії слабкого потоку світла володіють якісно іншими частотними та спектральними характеристиками фотодіелектричного ефекту порівняно з цими ж кристалами. Встановлено, що потік гама-випромінювання ізотопу ¹³⁷Cz з експозиційного потужностю досі всього 700 мкР/годину чинить суттєвий вплив на комплексну діелектричну проникність кристалів Cd_{1-x}Zn_xTe в низькочастотній області на відміну від електропровідності цих же кристалів в постійному електричному полі. Експериментально показано, що ультрамалі дози (10 – 40 Р) гама-випромінювання ізотопу ⁶⁰Со суттєво впливають на діелектричні властивості кристалічних Cd_{1-x}Zn_xTe з аномальною високою поляризуємістю в низькочастотній області. Вплив електромагнітного випромінювання надвисокої частоти на діелектричні властивості кристалів Cd_{1-x}Zn_xTe в низькочастотній області спектра визначається початковим станом дефектно-домішкової системи досліджуваного зразка.

В шостому розділі наведено результати дослідження покріttів WC, отриманих іонно-плазмовим методом та покріttів з високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf, створених вакуумно-дуговим методом. На підставі виконаних досліджень зроблено висновок, що покриття карбіду вольфраму, що були

сформовані іонно-плазмовим методом, відносяться до нестехіометричних систем WC_{1-x} . В перпендикулярному до поверхні цих покріттів напрямку спостерігається макронеоднорідність їх електрофізичних властивостей, яка визначається морфологією поверхні. Макроскопічна неоднорідність електрофізичних властивостей нітрідних покріттів на основі високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf, отриманих вакуумно – дуговим методом, визначається включеннями різного складу та морфології.

Висновки до розділів та за результатами роботи сформульовані чітко та відповідають змісту дисертаційної роботи.

Список використаних джерел із 264-х найменувань повний, сучасний і включає переважно зарубіжні публікації світового рівня.

Анотація відображає основний зміст дисертації та повно розкриває наукові результати та практичну цінність роботи.

Академічна добросередньота.

Порушень академічної добросередньоти в дисертації та наукових публікаціях, у яких висвітлені основні наукові результати дисертації, не виявлено.

Усі результати, які винесено автором на захист, отримані самостійно й містяться в опублікованих ним роботах. У роботах, опублікованих у співавторстві, використані тільки ті ідеї, положення та розрахунки, які є результатом особистих наукових пошуків дисертанта.

По дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження:

1. Розглядаючи діелектричні та фотодіелектричні властивості композитів на основі кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та ZnSe, дисертант не врахував вплив приповерхневих шарів кристалітів на електронні процеси в цих матеріалах.

2. При дослідженні просторового розподілу частин діелектричної проникності в кристалах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ з використанням вейвлет-аналізу (розділ 3) не вказано, який вейвлет використовувався та якими були критерії вибору вейвлету.

3. В дисертації не зазначено, чи здійснювався пошук оптимальних значень частоти електричного поля та його напруженості при модифікації методу скануючої фотодіелектричної спектроскопії.

Текст дисертації містить певну кількість друкарських і стилістичних помилок.

Разом з тим, вказані недоліки не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної роботи. Дисертація є актуальною і має високу наукову цінність та практичну значущість.

ВИСНОВОК

За своїм змістом дисертація Олійника Сергія Володимировича «Фізичні основи формування електричних та фотоелектричних властивостей кристалів $A^{II}B^{VI}$ і електричних властивостей багатокомпонентних покріттів» відповідає спеціальності 01.04.07 – «Фізика твердого тіла». Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка сприяє розробці технологій виготовлення кристалічних матеріалів різного призначення.

Зазначена дисертація 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 заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізики твердого тіла.

Офіційний опонент,

проректор з науково-педагогічної роботи
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»,
доктор технічних наук, професор

Геннадій ХРИПУНОВ