

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Чайки Миколи Володимировича «Фізико-хімічна взаємодія монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ з травильними композиціями $K_2Cr_2O_7$ -мінеральна кислота – розчинник», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Актуальність теми

Вивчення фізико-хімічних закономірностей взаємодії поверхні напівпровідникових монокристалів з компонентами травильних розчинів в процесі їх хімічної обробки є надзвичайно важливим і своєчасним завданням, що диктується потребами сьогодення. Виробництво детекторів різного виду випромінювання, фотоприймачів для ІЧ-діапазону, сонячних комірок, сучасних оптоелектронних пристроїв ґрунтується на використанні напівпровідникових монокристалів типу $A^{II}B^{VI}$. Висока якість, довговічність та надійність створених пристроїв забезпечується формуванням високоякісної полірованої і структурно досконалої поверхні цих монокристалів, а відповідний стан поверхні досягається в процесі її хімічної та механохімічної обробки. Особливої актуальності набувають такі дослідження в наш час, коли повстає питання підвищення обороноздатності нашої країни, розвитку досягнень в космічних і сенсорних технологіях тощо. Про актуальність теми свідчить відповідність її головному науковому напрямку робіт Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, пов'язану з виконанням ряду держбюджетних науково-дослідних тем: № 011211002349 “Розробка і оптимізація нових ефективних травильних композицій і технологічних процесів хімічної обробки поверхні монокристалів і плівок напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$, $A^{II}B^V$ і $A^{II}B^{IV}$ та твердих розчинів на їх основі” (2012-2016 рр.), № 0116U002626 “Фізико-хімічні явища в напівпровідниках, вуглецевих наноконкомпозитах і гетероструктурах, вплив на них технології виготовлення і зовнішніх дій” (2016-2020 рр.), № 0116U002626 “Розробка процесів і способів формування нанорозмірних кристалів та рельєфу на поверхні напівпровідників $A^{II}B^{VI}$, $A^{II}B^V$ і твердих розчинів на їх основі” (2017-2021 рр.), в яких автор був одним з виконавців.

Для проникнення у сутність процесів взаємодії поверхні напівпровідників з травильними композиціями та розуміння їхньої хімічної та фізико-хімічної сутності, що і зумовило мету роботи, Миколі Чайці необхідно було вирішити ряд наукових завдань. Для досягнення поставленої мети необхідно було вивчити залежність швидкості травлення від концентрації і температури розчинів, встановити їх концентраційні межі, для чого побудувати діаграми «склад розчину – швидкість розчинення», встановити вплив природи компонентів на якість полірування поверхні, для чого дослідити її стан на різних етапах обробки. Цікавим завданням стало встановлення потенціалів саморозчинення напівпровідникових електродів.

На основі отриманих результатів потрібно було оптимізувати склад травників та розробити методики обробки поверхні монокристалів.

Слід сказати, що з поставленими завданнями здобувач справився повністю, і навіть більше того, йому вдалось знайти своє оригінальне рішення в наукових підходах до методології експерименту та інтерпретації отриманих результатів з позиції сучасних уявлень в галузі фізичної хімії, технології, матеріалознавства.

Застосовуючи комплекс надійних фізико-хімічних підходів та сучасних фізичних методів дослідження, теоретичну обробку результатів та використання математичних моделей, Микола Чайка здійснив велику за обсягом експериментальну роботу, логічно і чітко підпорядковану досягненню поставленої мети. Теоретичне узагальнення отриманих результатів в руслі сучасних теорій і понять фізичної хімії дало йому змогу сформулювати науково обґрунтовані висновки і положення, які і складають наукову цінність дисертації.

Наукова новизна

- Використовуючи метод диску, що обертається, визначено залежність швидкості розчинення поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ у рідкому активному середовищі від гідродинамічних умов процесу (швидкості обертання) та температури. За даними цих досліджень виявлено, що кінетика взаємодії монокристалів з полірувальними розчинами лімітується стадією дифузії або має змішаний дифузійно-кінетичний характер.
- Підтверджено існування компенсаційного ефекту в кінетиці розчинення CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ у бромвиділяючих розчинах систем $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник, при цьому вперше виявлено суттєвий вплив на такий ефект природи компонентів розчинів, а не природи напівпровідникового матеріалу.
- Встановлено, що при додаванні до складу травильних композицій органічного компоненту та збільшенні його вмісту швидкість розчинення зменшується майже до 0,1 мкм/хв. Вплив розчинників зростає у ряду: оксалатна → ацетатна → тартратна → цитратна → етиленгліколь → лактатна кислота. Селективну дію виявляють травники, розведені оксалатною та цитратною кислотами.
- За даними вимірювання електродних потенціалів саморозчинення досліджуваних матеріалів у розчинах $K_2Cr_2O_7 - HCl$ проведено аналіз процесів, які відбуваються на границі розділу “монокристал – травильний розчин” та виявлено, що травильні композиції, придатні для хімічного полірування поверхні напівпровідників, формуються при вмісті 25 - 45 об. % $K_2Cr_2O_7$ в HCl, при цьому спостерігаються невеликі швидкості хімічного розчинення (2,5-6 мкм/хв).
- Показано, що при поліруванні твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ розробленими травильними композиціями зі збільшенням у їх складі вмісту Zn швидкість розчинення зростає у ряду: CdTe → $Z_{0,04}Cd_{0,96}Te$

→ $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$. При цьому межі областей полірувальних розчинів розширюються, а стан полірованої поверхні покращується.

- Методами мікроструктурного аналізу, атомно-силової та растрової електронної мікроскопії вивчено стан і елементний склад поверхні напівпровідників після травлення і встановлено, що полірування розробленими травниками сприяє формуванню надгладкої ($Ra \leq 10$ нм) поверхні CdTe з близьким до стехіометричного співвідношенням $[Cd]/[Te]$, на якій відсутні домішки хрому.

Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків.

Отримані в дисертаційній роботі М. В. Чайки наукові положення і висновки є **новими, теоретично і експериментально обґрунтованими**, оскільки ґрунтуються на достатньо великому масиві експериментальних даних, отриманих з використанням надійних хімічних, фізико-хімічних і фізичних методів дослідження, і проаналізованих виходячи з класичних засад фізичної хімії, неорганічної хімії, хімічної технології та напівпровідникового матеріалознавства з урахуванням сучасного стану проблеми, тому їхня достовірність не викликає сумніву.

Достовірність та обґрунтованість викладених у дисертації наукових положень та висновків забезпечується фаховим вибором та застосуванням апробованих експериментальних методів дослідження кінетики процесу із застосуванням диску, що обертається, потенціометрії, класичних технологій обробки поверхні (ХМП і ХДП), планування експерименту з використанням симплексних ґраток Шеффе, а також дослідження поверхні сучасними фізичними методами - металографічний і профілометричний аналізи, атомно-силового мікроскопія, скануюча електронна мікроскопія в поєднанні з рентгеноспектральним аналізом, результати яких добре узгоджуються між собою, всебічним кваліфікованим аналізом одержаних даних, що підтверджується високим рівнем і обсягом наукових публікацій, успішною апробацією матеріалів дисертації на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

Практична значимість роботи

Запропоновані шляхи оптимізації складу травильних розчинів представляють значний практичний інтерес для створення високого класу напівпровідникових матеріалів на основі кадмій телуриду, що є важливою передумовою формування високоякісної полірованої і структурно досконалої поверхні, від стану якої залежить якість, довговічність та надійність робочих елементів електронних приладів.

Розроблені повільні бромвиділяючі полірувальні травники мають ряд переваг у порівнянні з традиційними бромвмісними, оскільки їх застосування дозволяє уникати використання надзвичайно токсичного і нестійкого броду та спрощує процес приготування травильних розчинів при кімнатній температурі. Запропоновано серію нових «повільних» полірувальних травників з контрольованою швидкістю розчинення досліджуваних матеріалів (0,1-10,3 мкм/хв), що дозволяє використовувати їх для

потоншення пластин до заданих розмірів, зняття тонких шарів матеріалу та фінішного полірування.

За результатами експериментальних досліджень оптимізовано склади полірувальних травників та розроблено режими ХДП для формування полірованої поверхні CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_{1-x}Hg_xTe$. Створено технологічну схему операцій формування полірованої поверхні.

Аналіз змісту дисертаційної роботи

Дисертаційна робота викладена на 190 сторінках друкованого тексту і складається із вступу, шести розділів, висновків та списку цитованої літератури (220 посилань), включає 45 рисунків, 25 таблиць, проілюстрована схемами хімічних реакцій. Побудова роботи традиційна – огляд літератури передуює опису основних експериментальних результатів та їх обговоренню, потім іде методика експерименту і чотири розділи оригінальних досліджень.

Перший розділ присвячений огляду сучасного стану проблеми в галузі взаємодії монокристалів напівпровідників типу CdTe з травильними розчинами на основі сполук хрому та галогенідних кислот. Зроблено фаховий, детальний опис основних напрямів дослідження в цій галузі з урахуванням як вітчизняного, так і світового досвіду. Автор розглядає розчинення напівпровідникових матеріалів як гетерогенний каталітичний процес, який включає декілька послідовних стадій. Реакції між кристалом і травником залежать від стійкості та розчинності продуктів реакції, які утворюються на поверхні. Фізико-хімічна взаємодія активних компонентів травника з поверхнею напівпровідникових кристалів має окисно-відновний характер, на який впливають: швидкість хімічного травлення, кристалічна досконалість поверхні та її фізико-хімічна чистота, рН травника, температура, швидкість перемішування розчину, час взаємодії, обладнання тощо. На основі проведеного огляду літератури сформовано мету дослідження.

В другому розділі наведено характеристики основних етапів обробки поверхні напівпровідників, які використовуються у роботі. Описано методи різки кристалів, їх шліфування та полірування поверхні, міжопераційної очистки, хімічне травлення для видалення порушеного шару, фінішне полірування та промивка. Наведені методики досліджень кінетичних закономірностей процесу розчинення напівпровідникових матеріалів, методи оптимізації експерименту та сучасні методи дослідження стану поверхні, у тому числі АСМ та растрова електронна мікроскопія. Наведена методика вимірювання електродних потенціалів напівпровідників та описані вихідні речовини і матеріали.

Третій розділ присвячений дослідженню фізико-хімічної взаємодії поверхні напівпровідників з травильними розчинами на основі системи $K_2Cr_2O_7 - HBr$ або $K_2Cr_2O_7 - HCl$. Виявлено, що розчини системи $K_2Cr_2O_7 - HBr$ мають значно кращі полірувальні властивості порівняно з розчинами $K_2Cr_2O_7 - HCl$. Суміші із вмістом (30-50 об. %) $K_2Cr_2O_7$ в HBr з невеликими (4,5-9 мкм/хв) швидкостями розчинення є найбільш перспективними для

розробки на їх основі повільних полірувальних травників для монокристалів CdTe і $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_{1-x}Hg_xTe$

Із графічних залежностей швидкості розчинення від швидкості перемішування травильних розчинів та їх температури розраховано величину уявної енергії активації та встановлено, що процес розчинення всіх монокристалів у полірувальних травниках на основі водних розчинів системи $K_2Cr_2O_7$ – HBr лімітується стадією дифузії. Показано, що розроблені розчини не втрачають полірувального ефекту протягом тривалого часу (до 31 дня), а швидкість хімічного розчинення зменшується незначно.

У **четвертому розділі** розглядаються результати досліджень фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe і $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_{1-x}Hg_xTe$ з водними розчинами систем $K_2Cr_2O_7$ – HBr – органічна кислота (цитратна, оксалатна, тарtratна або ацетатна кислота). Вибір органічних кислот і складу травильних композицій зроблено з врахуванням констант іонізації та розчинності цих кислот у воді, в також динамічної в'язкості і густини розчинів, оскільки ці параметри впливають на їхню іонну силу, ступінь гідролізу, дисоціацію, швидкість дифузії компонентів та продуктів реакції хімічного травлення напівпровідників. За даними експериментальних досліджень встановлено, що для одержання високоякісної полірованої поверхні монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_{1-x}Hg_xTe$, процес ХДП необхідно проводити в розчинах $K_2Cr_2O_7$ – HBr – CH_3COOH , на основі цього складу розроблені повільні полірувальні травники, які сприяють формуванню високоякісної полірованої поверхні з дзеркальним блиском, а невисокі швидкості розчинення забезпечують рівномірне зняття приповерхневих шарів досліджуваних монокристалів. З використанням методу математичного планування експерименту на симплексі побудовано концентраційні залежності “склад розчину – швидкість розчинення” та визначено концентраційні границі полірувальних, селективних та неполірувальних розчинів.

У **п'ятому розділі** розглядаються результати досліджень фізико-хімічної взаємодії монокристалів з травильними розчинами, що містять органічний розчинник, зокрема, етиленгліколь (ЕГ), і органічні кислоти (лактатна кислота). Завдяки високій в'язкості та малій константі іонізації, такі компоненти зменшують швидкість хімічного розчинення напівпровідників, що дуже важливо при полірувальному травленні цих матеріалів. Розроблені технологічні режими обробки поверхні та оптимізовані склади нових повільних полірувальних травників $K_2Cr_2O_7$ – HBr – $C_3H_6O_3$, що характеризуються невеликими швидкостями травлення (0,1-9 мкм/хв), Введення ЕГ до складу травильної композиції призводить до суттєвого зменшення швидкості травлення – до 0,5-1 мкм/хв. Такі розчини можуть бути використані для контрольованого зняття тонких шарів, хімічної обробки тонких плівок та фінішного полірування поверхні монокристалів. Встановлено, що електродні потенціали процесу саморозчинення CdTe та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ знаходяться у межах 0,3-0,65 В. Із збільшенням вмісту біхромату

калію в травнику збільшується значення електродних потенціалів і відбувається формування полірованої поверхні напівпровідників.

Шостий розділ присвячений обговоренню та практичному використанню одержаних результатів. В цьому розділі здобувач детально розкриває хімізм процесу травлення як взаємодію компонентів розчину травника з поверхнею монокристалів. Здійснена оптимізація складів бромвиділяючих травильних композицій та технологічних режимів для хімічної обробки поверхні CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$. Для фінішної обробки напівпровідникових пластин перспективними є системи з низькою швидкістю травлення (0,5-5 мкм/хв), а саме, бромвиділяючі травники $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник, де розчинником є лактатна і тартратна кислоти та етиленгліколь. Для хіміко-механічного полірування поверхні швидкість травлення зменшується, а якість полірованої поверхні покращується при розведенні базового розчину в ряду: тартратна кислота → етиленгліколь → гліцерин. Розглядається компенсаційний ефект у кінетиці хімічного розчинення досліджуваних монокристалів.

Досліджено стан поверхні CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$. Встановлено, що після хімічного полірування цих кристалів формується поверхня високої якості, яка характеризується дзеркальним блиском та параметрами шорсткості, що відповідають вимогам до полірованих поверхонь напівпровідникових матеріалів.

Висновки дисертаційної роботи ґрунтуються на широкому масиві експериментальних даних, логічно випливають із результатів роботи та об'єктивно відображають її зміст.

Як будь-яка нова, цікава робота, дисертація Миколи Чайки викликає низку запитань, зауважень і побажань.

Зауваження і побажання до роботи.

1. В дисертаційній роботі і авторефераті не зовсім вдало сформульована наукова новизна. Формулювання має здебільшого узагальнюючий декларативний характер, що більше підходить для висновків. Водночас хотілось би конкретних «знахідок» наукової новизни, яких у роботі достатньо.
2. Щодо літогляду – то в матеріалі підрозділу 1.2.2 дискусійним є питання термінології «хімічного» і «електрохімічного» розчинення поверхні напівпровідника (С.27). Як відзначає сам автор, в обох випадках процес супроводжується переносом електрона (або заряду), отже є електрохімічним. На мій погляд, слід би було назвати хімічне розчинення як самочинний електрохімічний процес, а процес під дією зовнішньої поляризації (напруги) – як примусовий.
3. В методичній частині дуже стисло (як для хімічної роботи) дано опис основних реактивів і матеріалів. Для всіх вихідних речовин не вказано їх походження (фірма, виробник), не наведені основні фізико-хімічні

- показники. Немає чіткого обґрунтування вибору швидкості обертання диску, саме $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$, яка використовується майже в усіх дослідах.
4. Дисертант робить висновок про дифузійний контроль процесу «оскільки відповідні залежності швидкості розчинення від інтенсивності перемішування ($\gamma = 27-110 \text{ хв}^{-1}$) при $T = 295 \text{ К}$ екстраполюються в початок координат». Проте такі явища не завжди мають місце, наведені на рис. 4.5,а, 4.7,а та ін. лінійні залежності майже паралельні одна одній (що відзначає сам автор), і ніяк не можуть при екстраполяції потрапити в одну точку (початок координат). Необхідно врахувати, що процес розчинення поверхні може відбуватись і в статичних умовах (без обертання), з деякою швидкістю, і це зумовлює відхилення залежності $V - \gamma$ від початку координат. Водночас на С.64 відзначається, що при змішаному (дифузійно-кінетичному) механізмі процесу розчинення пряма або її екстраполяція відтинає на осі Y відрізок, який дорівнює $1/kC_0$. Можливо, варто більш ґрунтовно проаналізувати отримані залежності.
 5. Автор не використав всіх можливостей кінетичного дослідження, хоч і стверджує, що таке дослідження проведене (висновки, п.1). Дійсно, оскільки процес відбувається в дифузійній області, визначити константи швидкості, порядки реакцій та ін. не є можливим. Проте – в дифузійній області теж можна визначити кінетичні параметри, а саме, коефіцієнти дифузії активних речовин, чого, на жаль, в роботі не було зроблено.
 6. Стверджуючи, що всі дослідження проведені у відтворюваних гідродинамічних умовах, здобувачеві корисно би було ці умови охарактеризувати критерієм Рейнольдса, про який він пише у підрозділі 1.2.4.
 7. Є запитання по знаку електродного потенціалу, визначеного при самочинному розчиненні монокристалів на основі Zn, Cd, Те. Всі ці елементи стоять в ряду активності перед воднем, отже мають негативні значення електродного потенціалу (Zn: $-0,762 \text{ В}$, Cd: $-0,402 \text{ В}$ на відміну від Hg, де ці значення позитивні ($+0,854 \text{ В}$). Якщо електрод розчиняється самочинно, то в розчин переходять позитивні іони металу і поверхня заряджається негативно. Відповідно, значення електродного потенціалу мають знак мінус по відношенню до водневого електроду. При утворенні пасивуючого шару знак потенціалу повинен стати більш позитивним внаслідок пасивації поверхні і зменшенні швидкості процесу саморозчинення. В дисертації (С. 81 та ін.) всі значення потенціалів позитивні і визначені як «рушійна сила гальванічного елемента». Чим це зумовлено?
 8. Практична цінність роботи – незаперечна. Водночас оригінальні технологічні рішення ніяк не захищені як інтелектуальна власність. Вважаю, що на встановлені в роботі нові склади травильних композицій необхідно оформити заявку на патент.

Висловлені зауваження ні в якій мірі не впливають на значимість основних положень і висновків дисертації, її наукової новизни та практичного значення. Одержані результати добре узгоджуються між собою, їх інтерпретація проведена в руслі сучасних уявлень в галузі фізичної хімії та суміжних областей науки.

Результати роботи повною мірою висвітлені у наукових працях, з них - 5 статей у вітчизняних фахових виданнях, причому 4 статті опубліковані в журналах, що реферуються електронною базою «Scopus». Робота добре апробована на наукових конференціях самого різного рівня. Автореферат цілком відповідає змісту дисертації, відображає всі основні її положення.

Все це дає підстави вважати, що дисертаційна робота М. В. Чайки відповідає високому науковому рівню та оформлена згідно існуючих вимог.

Робота є завершеним в рамках поставлених завдань дисертаційним дослідженням, в якому отримані нові, науково обґрунтовані результати, які вирішують важливе наукове завдання встановлення закономірностей фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ з травильними композиціями $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – розчинник, виявлення впливу природи компонентів на швидкість і характер розчинення та стан поверхні після полірування, що має істотне значення для фізичної хімії та суміжних галузей - неорганічної хімії, хімічної технології та напівпровідникового матеріалознавства.

Дисертація Миколи Чайки «Фізико-хімічна взаємодія монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ з травильними композиціями $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – розчинник» за своєю актуальністю, вагомістю отриманих результатів та глибиною їхнього аналізу відповідає вимогам пунктів 9, 11, 12 "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року зі всіма змінами та доповненнями, а також відповідає вимогам, що ставляться МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор — Чайка Микола Володимирович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 — фізична хімія.

Офіційний опонент:

Доктор хімічних наук, професор,
головний науковий співробітник, професор
кафедри фізичної та колоїдної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка



О.І. Аксіментьева

14. 11. 2019.

Підпис д.х.н., проф. Аксіментьевої О.І. засвідчую:

Вчений секретар
Львівського національного університету
імені Івана Франка, доцент



О.С. Грабовецька