

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Голяткіної Марини Олексіївни

«Електрофізичні та магнітні властивості домішок і дефектів у вуглецевомістких аморфних та монокристалічних матеріалах»,
представлену на здобуття ступеня доктора філософії

в галузі знань 10 «Природничі науки»

за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія»

Актуальність теми дисертації.

Актуальність дослідження вуглецевомістких матеріалів зумовлена їх унікальними фізико-хімічними властивостями та широким спектром як вже реалізованих, так і важливих перспективних напрямків застосувань у різних галузях науки та техніки.

Фізичні властивості вуглецевомістких матеріалів значною мірою визначаються дефектною структурою та домішковими центрами, введенними контрольовано в процесі легування, або ж присутні в матеріалі як неконтрольована домішка. Це дає можливість отримувати матеріали з керованими властивостями, такими як провідність, оптичні та магнітні характеристики тощо. Високі тепло- та електропровідність, зносостійкість сприяли широкому застосуванню вуглецевомістких матеріалів, зокрема на основі карбиду кремнію, у пристроях, які працюють у складних експлуатаційних умовах: у корозійних середовищах, за високих температур та напруг тощо. Це перспективні матеріали для застосування в електроніці, біомедичних технологіях, енергетиці. Встановлення властивостей їх спінових підсистем, можливої реалізації станів магнітного впорядкування, зв'язку між спіновими властивостями й провідністю матеріалів необхідне для використання вуглецевомістких матеріалів у спінтроніці, квантових технологіях, сенсорних пристроях тощо.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

1. Вперше проведено комплексне дослідження впливу домішки германію на електронні та магнітні властивості безводневих алмазоподібних вуглецевих тонких плівок за допомогою методу ЕПР в 3-см діапазоні частот (X-діапазон) в широкому інтервалі температур від кімнатної до 5 К. Це дозволило виявити особливості спінової динаміки та магнітного впорядкування в цих матеріалах.

2. Вперше проведено аналіз зареєстрованих спектрів електрично-детектованого магнітного резонансу в зразках 6H-SiC з високим вмістом азоту, що дало змогу виявити зв'язок між концентрацією домішок та електронним транспортом, сприяючи тим самим розвитку технологій для спінової електроніки.

3. Вперше встановлено природу спінового обміну між локалізованими та делокалізованими електронами у 4H-SiC, що дозволяє краще розуміти вплив цих процесів на електропровідність матеріалу.

Ступінь обґрунтованості. Наукові положення та висновки, сформульовані в дисертаційній роботі, є обґрунтованими та підтверджуються результатами експериментальних досліджень і теоретичних розрахунків. Застосовані методи ЕПР та електрично-детектованого магнітного резонансу забезпечують високу точність у визначенні взаємозв'язку електрофізичних і магнітних властивостей матеріалів. Отримані дані узгоджуються з відомими літературними даними.

Достовірність отриманих у дисертаційній роботі наукових результатів підтверджується:

✓ коректною постановкою задачі, вибором адекватних експериментальних методів, використанням відповідного математичного апарату і отримання достовірних експериментальних даних;

✓ використанням світового досвіду у вибраній галузі знань у формі детального аналітичного огляду наукових публікацій за тематикою дослідження;

✓ узгодженням експериментальних результатів з обраними математичними моделями;

✓ узгодження експериментальних результатів, моделювання та розрахунків з існуючими достовірними науковими публікаціями за тематикою дослідження;

✓ проведеною апробацією наукових результатів.

Таким чином, поставлене в дисертаційній роботі Голяtkіної М.О. наукове завдання виконано повністю; здобувач оволодів методологією наукової діяльності.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності.

За своїм змістом дисертаційна робота здобувача Голяткіної М.О. повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 104 «Фізика та астрономія» та напрямкам досліджень відповідно до освітньої програми «Фізика».

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у науковий напрям магнітних наноматеріалів і спектроскопії магнітного резонансу.

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадиння, робимо висновок, що дисертаційна робота Голяткіної Марини Олексіївни є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів фальсифікації, копіювання, фабрикації, плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

Мова та стиль викладення результатів

Дисертаційна робота Голяткіної М.О. написана українською мовою. Загалом, вона має науковий, чітко структурований виклад, що відповідає вимогам МОН України до дисертаційних робіт. Послідовність викладу матеріалу логічна: починається з теоретичних основ, далі представлені методи дослідження, експериментальні результати та їх аналіз. Усі розділи мають внутрішню єдність та завершеність. Змістове наповнення підрозділів відповідає назві відповідних розділів. Стиль мовлення є формальним і науковим, яким для сприйняття читачем; подекуди зустрічаються ділянки тексту, які ускладнюють сприйняття матеріалу, але їх небагато. Використана термінологія загалом відповідає загальноприйнятій, зокрема, у спектроскопії ЕПР, хоча в деяких місцях потрібні уточнення або стандартизація термінів. В цілому, текст дисертації є змістовним, а виклад матеріалу логічним та добре продуманим.

Отримані підсумкові результати дисертації співпадають із загальною метою і конкретними науковими завданнями, сформульованими у вступі. В цілому, дисертаційна робота сприймається як закінчена наукова праця, що містить нові важливі наукові результати.

Дисертація складається з вступу, 5 розділів, висновків та списку літератури з 257 найменувань. Загальний обсяг дисертації 176 сторінок.

У вступі представлено сучасний стан проблем, що існують на теперішній час стосовно впливу домішок та дефектів на властивості вуглецевомістких

аморфних та монокристалічних матеріалів. Зроблено висновок, що, попри інтенсивні дослідження, залишаються нез'ясованими такі питання як природа спінового обміну локалізованих і нелокалізованих електронів та зв'язок між магнітними й електричними характеристиками у гексагональних політипах монокристалів SiC з різним вмістом N, магнітні властивості домішкових станів і вплив дефектів на електронні процеси у DLC-плівках.

Перший розділ присвячено огляду методів вирощування та властивостям вуглецевмістких монокристалічних та аморфних матеріалів. Розглянуто різні типи гібридизації вуглецевих атомів, які обумовлюють реалізацію різних алотропних форм вуглецю, а також різницю в гібридизації поверхневих і глибоких шарів вуглецевих матеріалів. Зазначено, що таке розмаїття має суттєвий вплив на електрофізичні властивості вуглецевих матеріалів.

У другому розділі розглянуто теоретичні та експериментальні основи метода ЕПР та особливості його застосування для дослідження вуглецевмістких матеріалів. Детально описано основні вузли спектрометра ЕПР, зокрема, зі 100 кГц модуляцією магнітного поля. Зазначено, які параметри спінових систем дефектів та домішок можна визначити з аналізу експериментальних характеристик спектрів ЕПР.

У третьому розділі представлено оригінальні результати досліджень електрофізичних та магніторезонансних властивостей зразків монокристалів 4H-SiC із різною концентрацією донорів азоту. Розглянуто механізми спінового обміну між локалізованими та делокалізованими електронами. Експерименти проведено за допомогою методів безконтактного мікрохвильового збудження резонатора та спектроскопії ЕПР в стаціонарному та імпульсному режимах. Принципова і позитивна відмінність цієї частини роботи полягає в тому, що і локалізовані і делокалізовані електрони значною мірою створюються однією донорною домішкою – азотом-, і в залежності від температури спостереження змінюється їх співвідношення, і як наслідок, модифікуються фізичні характеристики.

У четвертому розділі проведено ЕПР дослідження одного з типів алмазоподібних вуглецевих плівок, а саме безводневих, легованих германієм, в широкому інтервалі температур. Проаналізовано температурні залежності спінової сприйнятливості, положення резонансного магнітного поля та ширини лінії спектрів ЕПР.

П'ятий розділ присвячено важливому для практичних застосувань питанню: вивченню зв'язку між магнітними та електричними властивостями донорів азоту в монокристалах 6H-SiC з низьким питомим опором. З цієї

метою досліджено природу сигналу ЕДМР у монокристалах 6H-SiC з високим вмістом азоту.

Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи

Наукові результати дисертації висвітлені у 7 наукових публікаціях здобувача, серед яких 3 статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та Scopus і віднесених до першого — третього квартилів (Q1 — Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank.

Результати дисертації були апробовані на 4 наукових фахових конференціях.

Якість та кількість публікацій відповідають «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. №44. Принципів академічної доброчесності здобувачем повністю дотримано.

Наукові результати, описані в дисертаційній роботі, докладно висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

Як і до всякої великої роботи, до дисертації М.О. Голяткіної є деякі зауваження:

1. На ст. 74 стверджується, з посиланням на роботу [154], що метод збурення резонатора дозволяє працювати з низькими рівнями сигналу. Але в роботі [154] мова йде не про низький рівень сигналу, а про відмінність результатів при вимірах dc та мікрохвильовим методом.
2. На ст. 102 в підпису до рис. 3.4 написано «Інтенсивність спектрів ЕПР нормована на її максимальне значення». Неясно, йдеться про інтегральну інтенсивність чи пікову амплітуду сигналів. Подібна ситуація і на ст. 105, де замість “подвійного інтеграла від інтенсивності S-лінії” точніше буде написати ... від $d\chi''/dH$.
3. На ст. 104 стверджується, що “парамагнітний центр, який викликає появу одиночної S-лінії в спектрі ЕПР, має короткі часи релаксації і, отже, не може бути виявлений у спектрах ЕД ЕПР”. В той же час він реєструється в спектрі

звичайного ЕПР. Виходить, що швидкість спінової релаксації залежить від способу спостереження. Це виглядає непереконливо.

4. На ст. 113 написано “Як впливає з рис. 3.3 (а)...”. Насправді, не впливає.
5. Ст. 115. “...також підтверджує обмінну природу цього парамагнітного центру” (їдеться про т.з. S- центр). Вважаю, що як такого S-центру не існує, а існує S-лінія ЕПР або ЕДЕПР, яка є результатом взаємодії спінових підсистем локалізованих і делокалізованих електронів.
6. 4 розділ, ст. 123. “...Оскільки виміряти масу досліджуваних DLC:Ge плівок було не можливо, кількісний аналіз значень χ_r і C був ускладнений”. Не зовсім зрозуміло. Якщо Ви знаєте товщину плівки і питому вагу об'ємного матеріалу, то легко вирахуєте масу плівки з похибкою за рахунок зміни параметрів гібридизації і, відповідно, деякої зміни питомої ваги матеріалу.
7. Ст. 126. На мій погляд, не достатньо докладно обговорюється природа центрів в DLC:Ge плівках. Домішка Ge тут є парамагнітною чи ні? Основна роль германію в його парамагнітних властивостях, чи тільки як каталізатора зміни структури плівок і збільшення внеску sp^1 та sp^2 гібридизованих атомів вуглецю? Там же “...форма лінії ЕПР майже не залежить від температури, тоді як у DLC-плівках, легованих Ge, вона лінійно збільшується”. Форма лінії може змінюватись, а не збільшуватись чи зменшуватись. А її ширина, звичайно, може.
8. Ст. 128, висновки до розділу 4, п.5. “...Зроблено висновок, що локалізовані електрони пов'язані з sp^2 або sp вуглецевими центрами, а нелокалізовані відповідають електронам на sp^3 орбіталі”. Як це корелює з відомими результатами, що, наприклад, алмаз з sp^3 гібридизацією атомів вуглецю є діелектриком, а графіт з sp^2 гібридизацією – має гарну провідність?
9. Розділ 5, ст. 130. Написано: “Оскільки донори N в SiC мають невеликі рівні забороненої зони...” Правильно - глибина залягання, або відстань між рівнем донора та зоною провідності.
10. Ст. 133, написано: “з використанням надпровідного безкріогенного магніту, Cryogenic Ltd, Великобританія.” Бажано пояснити детальніше.
11. Загальне зауваження до форми викладення матеріалу в розділі 5: при читанні цього розділу не завжди зрозуміло, де ідеї та результати належать автору, а де іншим дослідникам. Допомагає тільки таблиця 5.1, або ж звертання до оригінальної роботи авторки в Phys. Rev. Там все чітко.
12. Принципове питання – інтерпретація даних на рис. 5.7 стосовно відсутності S-лінії в спектрах ЕДМР. Авторка вважає, що це пов'язано з тим, що концентрація $(N_d - N_a) \approx 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ у монокристалах 6H-SiC є низькою

для прояву спін-залежного механізму розсіювання. Але ж це дуже висока концентрація як для напівпровідників!

13. Пояснюючи особливості сигналу ЕДМР (одна, а не дві лінії на рис. 5.7) авторка пояснює це можливістю локального нагрівання зразка за рахунок резонансного поглинання НВЧ. Питання локального нагрівання зразків часто піднімається в роботах по спін-залежним ефектам, в деяких випадках це доведено. В дисертації авторка спирається на аргументацію, викладену в PhD тезах [29] 2000 року (а не 2020, як це дано в списку посилань). Сама ідея нагрівання ґратки є нормальною робочою гіпотезою, але в даній роботі вона недостатньо обґрунтована і її краще було б не виносити у висновки.

В дисертації місцями зустрічаються різного роду неточності, як то на ст. 79, 98, 121, 131, 132, 133, 134, 141, які не є принциповими і не спотворюють викладення матеріалу.

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Висновок про дисертаційну роботу

Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Голяткіної Марини Олексіївни на тему «Електрофізичні та магнітні властивості домішок і дефектів у вуглецевістких аморфних та монокристалічних матеріалах» виконана на дуже високому науковому рівні з використанням новітніх експериментальних методик та методів обчислення результатів. Дисертація не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для галузі знань 10 «Природничі науки». Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п. 6 – 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Здобувач Голяткіна Марина Олексіївна заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Офіційний опонент:

провідний науковий співробітник
відділу оптики і спектроскопії



Андрій КОНЧИЦЬ

Інституту фізики напівпровідників
імені В.Є. Лашкарьова НАН України
д.ф.-м.н., с.н.с.

М.П.

«12» травня 2025 року

