

РІШЕННЯ ЩОДО ПРИСУДЖЕННЯ НАУКОВОГО СТУПЕНЯ КАНДИДАТА НАУК

Спеціалізована вчена рада Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України (м. Львів) прийняла рішення щодо присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук Левченко Ірині Валеріївни на підставі прилюдного захисту дисертації “Взаємодія InAs, InSb, GaAs, GaSb з водними розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ –розчинник” у вигляді рукопису за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія 13 лютого 2019 року, протокол № 16/3.

Левченко Ірина Валеріївна, 1992 року народження, громадянка України, освіта вища: закінчила магістратуру Житомирського державного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України у 2014 році за спеціальністю «Хімія».

У 2017 році закінчила аспірантуру Інституту фізики напівпровідників імені В.Є.Лашкарьова НАН України.

Працює на посаді молодшого наукового співробітника відділу хімії напівпровідників Інституту фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України з листопада 2017 р. до теперішнього часу.

Дисертація виконана у Інституті фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України.

Науковий керівник: Томашик Василь Миколайович, доктор хімічних наук, професор, вчений секретар Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України.

Здобувач має 19 опублікованих праць за темою дисертації, з них 0 праць написаних без співавторів, 0 монографій, 10 статей, з них 3 статті в наукових фахових виданнях України, 4 статті у закордонних виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз та 3 статті в інших наукових виданнях України, 0 авторських свідоцтв на винаходи, 0 патентів України, в тому числі:

1. Levchenko I.V. Chemical-dynamic polishing of InAs, InSb, GaAs and GaSb crystals with $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ –citric acid etching composition / I.V. Levchenko, V.M. Tomashyk, I.B. Stratiychuk, G.P. Malanych, A.S. Stanetska, A.A. Korchovyi // Functional materials. – 2017. – Vol. 24. – No. 4. – P. 654-659.

2. Левченко И.В. Особенности химического полирования кристаллов InAs, GaAs, InSb и GaSb в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ – $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ / И.В. Левченко, И. Б. Стратийчук, В.Н. Томашик, Г.П. Маланич, А.А. Корчевой // Вопросы химии и хим. технологии. – 2017. – Т. 2. – № 111. – С. 29–35.

3. Левченко І.В. Хімічне розчинення InAs, InSb, GaAs та GaSb в травильних

композиціях $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$ / І.В. Левченко, І.Б. Стратійчук, В.М. Томашик, Г.П. Маланич, А.А. Корчовий // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22. – Вип. 3(63) – С. 63–72.

Офіційні опоненти:

•доктор хімічних наук, професор Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича Міністерства освіти і науки України **Фочук Петро Михайлович** дав позитивний відгук із зауваженнями:

1. Для експериментів вибрали 3 різні орієнтації для 4 напівпровідників. Тому порівняння швидкості і характеру травлення не завжди є коректним.
2. Глибина порушеного шару складає, як правило 100-150 мкм. Тому зняття приповерхневого шару з використанням 3-х порошків сумарною тривалістю 3 хв. (~60 мкм) є недостатнім (с. 46).
3. Представлені на рис. 3.1 графіки повинні бути згладжені значно більше, оскільки немонотонність ліній зумовлена не особливостями травлення, а розкидом експериментальних результатів.
4. Для багатьох рисунків, де показана морфологія поверхні (3.9, 3.10, 4.5, 4.8, 4.12 та інші), зовсім не вказана шорсткість або вказана одна для 2-х (а і б). Без цього показника деякі з них виглядають однаково і тому мало інформативні, а деякі сильно відрізняються візуально і оцінити якість обробки поверхні дуже важко.
5. Не зовсім зрозумілим є критерій якості обробки поверхні $R_a < 10$ нм. Для одних поверхонь він має значення 0.2 нм (InAs), а для інших 9.3 нм (InSb), стор. 88. Різниця майже в 50 разів, отже і якість обробки поверхні мала би суттєво бути кращою в першому випадку. Не запропоновано можливе пояснення такої суттєвої різниці, а просто констатовано факт.
6. Дивною виглядає будова хелатних комплексів органічних кислот з індієм (с. 103, рівняння 4.5, с. 99, рівняння 4.4). Не пояснено чому саме такий варіант автор вважає найбільш енергетично вигідним.
7. У висновку 2 перше речення (щодо всіх кристалів) суперечить другому.
8. У висновку 5 згадується «пряма залежність» (мабуть, прямо пропорційна), а також $E_a = 35$ кДж/моль (в тексті $E_a = 30$ кДж/моль).
9. Висновок 9 підходить під всі досліджувані кристали, хоча в роботі методом мікро-раманівської спектроскопії аналізувався лише антимонід індію. Окрім того, встановити вузьку область стехіометричності, яка характерна для цієї сполуки, цим методом і методом растрової спектроскопії неможливо через недостатню чутливість і точність.

10. Окремо варто зупинитися на точності представлених результатів. У багатьох випадках вона не настільки висока, щоб її показувати 3-ма значущими цифрами (наприклад, E_a в таблицях 4.1-4.5). Потрібно було розрахувати похибку визначення швидкості травлення, наприклад, 8 ± 2 . Приведена на с. 61 точність визначення швидкості травлення як 0.02 мкм насправді, в кращому випадку, ± 1 мкм (як слідує зі шкали індикатору, показаного на цій же сторінці (рис.2.8). Швидкості, менше за 1 мкм/хв, встановити достатньо надійно за допомогою використаного обладнання навряд чи можливо.

11. В роботі є ряд невдалих виразів, формул і позначень (наприклад. гідроліз води, с. 30; e^+ – для дірки; $C_2H_6(OH)_2$ та $Na_3As_2O_4$ на с. 39; $CH_2(OH)$ у рівн. 1.20 на с. 35); найвищі ступені окислення для деяких сполук/атомів (?!) у табл. 1.2 на с. 17); відсутність позначення рис. 1.

12. Варто було подати окремо рекомендації для оптимальних умов травлення кожного з 4-х напівпровідників для максимальної та мінімальної товщини знятого шару.

•кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів, спеціальність 02.00.01 – неорганічна хімія **Ромака Любов Петрівна дала позитивний відгук із зауваженнями:**

1. У розділі “Висновки до літературного огляду” недостатньо зроблено акцент на перспективі дослідження саме травильних композицій на основі $(NH_4)_2Cr_2O_7$, які, згідно літературних даних, використовуються і при дослідженні інших напівпровідників (наприклад, CdTe).

2. У розділі “Методи експериментальних досліджень” не зазначено, яким чином отримані монокристали досліджуваних сполук InAs, InSb, GaAs та GaSb.

3. В дисертаційній роботі зазначено, що одним з методів аналізу досліджуваних об’єктів є скануюча електронна мікроскопія. Проте, в дисертації приведено елементний склад тільки для сполуки InSb. Чи проводився аналіз елементного складу для інших досліджуваних сполук (InAs, GaAs, GaSb)?

4. За результатами дослідження травильних композицій $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-H_2O$ зазначено про значний вплив природи розчинника (H_2O) на властивості травників (ст. 128). Можливо, у цьому випадку варто брати до уваги і вплив концентраційного фактору?

5. При описі хімічної взаємодії досліджуваних напівпровідників з компонентами травильних композицій подана характеристика окремих компонентів досліджуваних кристалів. Проте, твердження, що для As більш

характерний ступінь окиснення +3, а для Sb - +5 некоректне. Виходячи з періодичності зміни властивостей елементів зверху вниз в Періодичній системі стабілізуються нижчі ступені окиснення елементів, тому для Sb характерніший ступінь окиснення +3.

6. В дисертаційній роботі відсутній окремий розділ з обговорення отриманих результатів дослідження механізмів хімічної обробки поверхні напівпровідників InAs, InSb, GaAs та GaSb хромовмісними травильними композиціями, який дав би можливість провести порівняльну характеристику ефективності вибраних композицій з раніше дослідженими композиціями інших компонентних складів.

На автореферат та дисертацію надійшло 8 відгуків:

1. Відгук за підписами професора кафедри теорії металургійних процесів та хімії Національної металургійної академії України, д.т.н **Камкіної Л. В.** та доцента кафедри теорії металургійних процесів та хімії Національної металургійної академії України, к.х.н. **Ісаєвої Л.Є.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. Автором для визначення механізму процесу розчинення використано значення уявної енергії активації, значення якої правильно визначає знаходження процесу в тій або іншій області лімітування. Однак, автор не вказує інтервал температур, в яких визначалися швидкості розчинення та не обґрунтовує за рахунок чого змінюється характер процесу.

2. Проведення процесу обробки у визначеному середовищі для конкретних зразків не закінчується процесом нейтралізації поверхні, оскільки поверхня зразка ще певний час буде під дією розчину для обробки.

3. Не проведено вимог до якості поверхні оброблених зразків та величини швидкості обертання, які також впливають на якість полірування.

4. Не вказано, який саме N-алкіл-1,3-пропільдіамін досліджувався.

2. Відгук за підписами завідувача відділу хімії твердого тіла Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, д.х.н., проф., академіка НАН України **Білоуса А.Г.** та наукового співробітника відділу хімії твердого тіла Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, к.х.н. **Шлапи Ю.Ю.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. З тексту автореферату вибір розчинників для утворення потрібних травильних розчинів є не зовсім зрозумілим?

2. В тексті автореферату зустрічаються умовні позначення, які варто було

розшифрувати для більш чіткого розуміння експериментальних даних (ТО та LO на раманівських спектрах рис. 11).

3. Відгук за підписом доцента кафедри хімії та хімічної інженерії Хмельницького національного університету, к.т.н. **Заверач Є. М.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. У пункті 5 висновків зазначено, що за результатами досліджень кінетики травлення встановлену пряму залежність між швидкістю розчинення підкладок та температурою. Проте в авторефераті не представлені температурні режими процесів полірування і не вказано який температурний діапазон є оптимальний для їх реалізації.

2. На початку опису четвертого розділу слід було одразу вказати біля стехіометричних формул органічних кислот їх номенклатурні або тривіальні назви. Зокрема для органічної кислоти $C_6H_4O_6$ (винна або 2,3-дигідроксибутандіонова) так і не була наведена її назва.

4. Відгук за підписом завідувача відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України, д.х.н., професора **Зінченка В.Ф.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. Шкода, що в авторефераті не представлено жодного хімічного рівняння, що б описувало реакції взаємодії травильних сумішей з напівпровідниковими сполуками.

2. Видається, що не все гаразд з позначеннями на осі абсцис на рис. 12. Очевидно там має бути ω , с-1. Невдалим є термін “протікання (процесу)”, краще — “перебіг (процесу)”.

5. Відгук за підписом доцента кафедри хімії Житомирського державного університету імені Івана Франка, к.х.н, доцента **.Денисюка Р.О.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. Можливо більш детально бажано було б висвітлити в роботі залежність розмірів поліруючих областей у вирізаному трикутнику від структури та хімічного складу кристалу.

2. Залишається ряд невисвітлених питань в авторефераті: який елементний склад на поверхні неполірованих зразків; який вплив рН середовища на стан поверхні напівпровідників; чи пов'язано рН травильних розчинів з утворенням нерозчинних сполук.

6. Відгук за підписом керівника лабораторії “Фізико-Хімічні Технології і

Моделювання” Інституту Каталізу і Неорганічної хімії НАН Азербайджану, д.х.н., професора, **Мирсалима М. Асадова.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

- Вважаю, що для наглядності було б логічно представити типовий графік залежності енергії активації гетерогенних хімічних реакцій в поліруючому травнику від температури. Це дозволило б оцінити також дійсну енергію активації процесу.

7. Відгук за підписом завідувача відділу електрохімії та фото-електрохімії неметалічних систем Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, д.х.н. професора, член-кореспондента НАН України **Колбасова Г.Я.**

Відгук позитивний без зауважень.

8. Відгук за підписом професора кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Український державний хімікотехнологічний університет» д.т.н., професора **Коваленка І.Л.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

1. Як зауваження слід відзначити, що більшість наведених в авторефераті мікрофотографій (рис. 3, рис. 5, рис. 6 тощо) є малоінформативними, а ілюстровані дані можна було б подати у вигляді таблиць з параметрами мікроструктури поверхонь.

У дискусії взяли участь члени спеціалізованої вченої ради:

1. **Професор Миськів М.Г.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Дійсно можна погодитись з Олександром Володимировичем, то трохи невдалий термін. Розчинником там виступає тільки вода та етиленгліколь. Все решта – то є розчини. Мене цікавило і я задавав питання: яка роль тих оксикислот? Можливо потрібно було більш акцентувати саме на ролі тих оксикислот.

2. **Професор Павлюк В.В.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Єдине, що я би хотів сказати, що все-таки чи вода сталий або несталий компонент, такі системи потрібно рахувати як 4-копонентні. Єдина 3-копонентна, де ви написали воду. Можна погодитись і з таким, що цей компонент є сталим і його властивість відома.

3. **Професор Котур Б.Я.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Мета була – практично знайти відповідні композиції для оптимального травлення важливих для оборонної промисловості кристалів. Можливо, значно менше в полі зору стояли фундаментальні питання.

4. **Професор Гулай Л.Д.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

В мене тільки питання: ви пишете про високороздільну дифрактометрію, а чому тоді пишете X-променева дифракція?

5. **Професор Завалій І.Ю.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Представлений великий об'єм експериментальних результатів. В якісь мірі це є емпіричні результати, що є нормальним для прикладного дослідження.

6. **Професор Гладишевський Р.Є.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Безумовно, мені як хіміку хотілось більше даних про хімічні процеси. Як кристалохіміку, хотілось щоб було більше взаємозв'язку між хімічним складом, кристалічною структурою і властивостями.

7. **Професор Каличак Я.М.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

При проведенні таємного голосування виявилось, що із 12 членів спеціалізованої вченої ради, які взяли участь у голосуванні (з них 7 докторів наук за профілем дисертації), проголосували:

«За» – 12 членів ради.

«Проти» – немає.

Недійсних бюлетенів – немає.

ВИСНОВОК

спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка про дисертаційну роботу Левченко Ірини Валеріївни на тему “Взаємодія InAs, InSb, GaAs, GaSb з водними розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr–розчинник”, подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Дисертаційна робота Левченко Ірини Валеріївни присвячена дослідженню особливостей травлення напівпровідників InAs, InSb, GaAs, GaSb у композиціях на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr–розчинник, впливу умов на кінетичні закономірності процесу розчинення кристалів та якість отриманої поверхні.

Зазначені дослідження дають змогу розширити обсяг відомостей про закономірності хімічної взаємодії компонентів травильних розчинів з підкладками напівпровідників типу $A^{III}B^V$ в умовах хіміко-динамічного та хіміко-механічного полірування.

Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова, відповідно до напрямів досліджень, науково-тематичних планів та держбюджетних тем: “Розробка і оптимізація нових ефективних травильних композицій і технологічних процесів хімічної обробки поверхні монокристалів і плівок напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$ і $A^{IV}B^{VI}$ та твердих розчинів на їх основі” (2012-2016 рр., № держреєстрації 011211002349), “Фізико-хімічні явища в напівпровідниках, вуглецевих наноконструкціях і гетероструктурах, вплив на них технології виготовлення і зовнішніх дій” (2016-2020 рр., № держреєстрації 0116U002626), “Розробка процесів і способів формування нанорозмірних кристалів та рельєфу на поверхні напівпровідників $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$ і твердих розчинів на їх основі” (2017-2021 рр., № держреєстрації 0017U000642).

Основні наукові результати особисто отримані здобувачем:

Вперше досліджено закономірності хімічного розчинення кристалів InAs, InSb та GaAs, GaSb у водних розчинах $(NH_4)_2Cr_2O_7$ -HBr-розчинник з використанням методів хіміко-динамічного та хіміко-механічного полірування. Побудовано 28 проєкцій поверхонь однакових швидкостей розчинення напівпровідників і визначено склади поліруючих та неполіруючих травильних сумішей в концентраційному інтервалі (в об.%): $(2-22) (NH_4)_2Cr_2O_7 : (10-98)HBr : (0-80)$ розчинник $[C_6H_8O_7, C_4H_6O_6, C_3H_6O_3, CH_2(OH)CH_2(OH) (EG) та H_2O]$.

Встановлено вплив компонентів досліджуваних композицій на параметри хімічного травлення кристалів: зростання швидкості розчинення підкладок при насиченні розчину окисником та її зменшення при збільшенні концентрації розчинника.

Виявлено однотипний характер (дифузійний та/або змішаний) розчинення InAs, InSb та GaAs, GaSb в умовах хіміко-динамічного та встановлено наявність компенсаційної залежності між зміною уявної енергії активації та передекспоненційного множника.

Методом атомно-силової мікроскопії визначено параметри шорсткості обробленої поверхні, а методами растрової електронної мікроскопії, раманівської спектроскопії та високороздільної X-променевої дифрактометрії досліджено якість та елементний склад поверхні кристалів після їх розчинення в поліруючих та неполіруючих сумішах на основі $(NH_4)_2Cr_2O_7$ -HBr-розчинник, а також необроблених зразків.

Оцінка достовірності і новизни результатів дисертаційної роботи:

Достовірність результатів експериментальних досліджень базується на кваліфікованому використанні сучасного обладнання з наступною обробкою даних за допомогою сучасного комп'ютерного забезпечення, що гарантує їхню достовірність і надійність. Сформульовані у дисертації висновки, зроблені на основі цих результатів, є логічними та науково обґрунтованими. Достовірність отриманих результатів не викликає сумнівів. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 10 статтях, з них 3 статті в наукових фахових виданнях України, 4 статті у закордонних виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз та 3 статті в інших наукових виданнях України, а також апробовано на 9 українських та міжнародних наукових конференціях.

За результатами перевірки на схожість тексту дисертації програмою UNICHECK фірми ТОВ «Антиплагіат» встановлено, що запозичень, використання наукових результатів і матеріалів інших авторів без належного посилання на першоджерело не виявлено.

Теоретичне та практичне значення роботи та рекомендації щодо використання отриманих результатів:

Дані дисертаційної роботи дають змогу проаналізувати характер взаємодії кристалів InAs, InSb та GaAs, GaSb з водними розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr-розчинник ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ та $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, EG, H_2O) за умов хіміко-динамічного та хіміко-механічного полірування.

Результати можуть бути використані для формування підкладок з необхідними структурними та електрофізичними властивостями, а також для дослідження фізико-хімічних параметрів приладів, виготовлених на основі напівпровідників InAs, InSb та GaAs, GaSb. Деякі з одержаних даних (діаграми «склад травника – швидкість травлення» для трьох-компонентних систем, кінетичні параметри процесу травлення) можуть бути використані під час викладання фахових навчальних дисциплін та як довідковий матеріал для фахівців у галузі хімії твердого тіла, матеріалознавства та хімічної технології. Експериментальні дані про якість поверхні напівпровідників, отриманої на різних етапах обробки, можуть стати основою для виробництва новітніх високоефективних приладів широкого спектру застосування.

За актуальністю, новизною, науковим рівнем, обсягом, сукупністю одержаних результатів та глибиною їхнього аналізу дисертаційна робота **Левченко Ірини Валеріївни “Взаємодія InAs, InSb, GaAs, GaSb з водними розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr-розчинник”** є завершеним у межах поставлених завдань науковим дослідженням, містить особисто отримані здобувачем науково обґрунтовані результати, які розв'язують завдання особливостей попередньої обробки підкладок, вивчення процесу травлення напівпровідників

типу $A^{III}B^V$ у бромвиділяльних травильних композиціях на основі $(NH_4)_2Cr_2O_7$, що має важливе значення в галузі неорганічної хімії та матеріалознавства.

Дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія та вимогам п. 9, 11, 12 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 із змінами, внесеними постановами № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567 від 27.07.2016, а її автор, Левченко Ірина Валеріївна, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Головуючий на засіданні
голова спеціалізованої вченої ради
Д 35.051.10, д.х.н., професор

Каличак Я.М.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.051.10, д.х.н.,
професор

Яремко З.М.

М.П. « ____ » _____ 2019 р.

Підписи проф. Каличака Я.М. та Яремка З.М. засвідчую.

Вчений секретар
ЛНУ ім. І.Франка, доцент

Грабовецька О.С.

Атестаційна справа зареєстрована у МОН України під № _____

Затверджено рішення спеціалізованої вченої ради про присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук рішенням атестаційної колегії МОН України від « ____ » _____ 20__ року.

Видано диплом _____
(серія, номер)

Начальник відділу _____
(прізвище, ініціали)