

## РЕЦЕЗІЯ

офіційного рецензента на дисертаційну роботу Людвіченка Олексія Петровича «Вплив умов резистивного нагрівання комірки високого тиску на кристалізацію GaN із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N» на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 Матеріалознавство з галузі знань 13 Механічна інженерія

**Актуальність теми.** Нітрид галію – прямозонний напівпровідниковий матеріал з шириною забороненої зони у 3,4 еВ, завдяки високій концентрації і рухливості носіїв здатен забезпечити електронні і оптоелектронні прилади унікальними властивостями. На основі GaN створюють екстремальну електроніку, здатну працювати за високих рівнів іонізуючого опромінювання і температури. З використанням GaN-технологій виробляють електроніку (транзистори, діоди) і оптоелектроніку (лазерні діоди, світлодіоди). Найбільшого розповсюдження набули світлодіодні прилади, створені на сапфірових підкладках методом гетероепітаксії.

На сьогодні застосування нітридгалієвих елементів у різних галузях промисловості є обмеженим через технологічну складність існуючих методів отримання досконалих монокристалічних плівок і об'ємних монокристалів GaN. Розпочаті 2015 року в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України дослідження стосуються можливості отримання кристалів GaN в умовах високого тиску і температури (НРНТ). НРНТ-кристалізація GaN потребує розробки комірки, в кристалізаційному об'ємі якої реалізуються умови вирощування кристалів методом температурного градієнта.

Вирішення проблеми отримання високоякісних монокристалів GaN з розчин-розплавної системи Fe–Ga–N потребує вивчення впливу умов резистивного нагрівання на розчинність GaN у металічному розплаві заліза і НРНТ-кристалізацію GaN, для чого необхідним є моделювання теплового стану комірки високого тиску в залежності від конфігурації та складу електро- і теплорезистивних елементів, умов теплообміну апарата, термобаричних залежностей провідних властивостей матеріалів. Таким чином, подана до захисту дисертаційна робота Людвіченка О. П. присвячена розв'язанню **важливої та актуальної проблеми.**

**Оцінка наукової новизни.** Серед одержаних дисертантом результатів за ступенем новизни слід виділити наступні.

1. Встановлено, що за величини градієнта температури  $\sim 13$  °С/мм має місце агрегатний хаотичний ріст кристалів GaN; при зменшенні градієнта температури до  $\sim 8$  °С/мм утворюється текстурований квазімонокристал GaN; за подальшого зменшення градієнта температури до 1,5 °С/мм спостерігається необмежений ріст монокристалів GaN пелюсткової форми розміром до 3 мм, які об'єднуються в кущоподібні друзи. Оптимізовано схеми резистивного нагрівання комірки АВТ типу «тороїд-40», які забезпечують зменшення величини градієнта температури і приводять до покращення структурної досконалості кристалів GaN.

2. Показано, що для забезпечення росту монокристалів GaN пелюсткової форми із системи Fe–Ga–N у температурному градієнті оптимальною є схема

нагрівання комірки АВТ типу «тороїд-40» з використанням комбінованих торцевих нагрівачів з діаметром графітового диска 10 мм. Усереднене значення осьового градієнта температури при цьому становить  $1,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мм}$ , ізолінії температури мають горизонтальну орієнтацію.

3. Показано, що в процесі зростання зони кристалізації GaN температура в кристалізаційному об'ємі зменшується незначно (максимально до  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ ), що не потребує додаткового коригування теплового стану комірки за довготривалих режимів кристалізації GaN методом температурного градієнта.

4. Встановлено, що для проведення експериментів з вивчення розчинності нітриду галію у залізі в АВТ типу «тороїд-30» оптимальною є схема нагрівання комірки, що відповідає 60 %-вій концентрації  $\text{ZrO}_2$  в осьових нагрівачах, товщині стінки трубчастого нагрівача 1,5 мм, за яких температура у зразку змінюється в інтервалі  $1805\text{--}1842 \text{ }^\circ\text{C}$ . Разом з тим, варіювання товщини стінки трубчастого нагрівача від 1,0 до 2,1 мм веде до незначного ( $\sim 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) збільшення максимального перепаду температури у зразка GaN+Fe за одночасної лінійної зміни температури в центрі зразка від  $1580$  до  $2059 \text{ }^\circ\text{C}$ , що забезпечує можливість його дослідження в широкому температурному інтервалі без зміни ступеня однорідності його теплового стану.

**Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, які захищаються.** Високий рівень обґрунтованості і достовірності отриманих результатів визначається застосуванням сучасних методів досліджень, дані яких взаємно доповнюють одне одного, достатньою кількістю експериментальних досліджень, коректною оцінкою похибок експериментів.

Заключні висновки достатньо узагальнюють отримані наукові результати. Основні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на науково-технічних конференціях, семінарах та знайшли відображення у наукових публікаціях. Публікації за темою дисертації за своїм обсягом і змістом підтверджують обґрунтованість наукової і практичної цінності роботи.

Представлені результати використані в Інституті надтвердих матеріалів НАН України для дослідження процесів розчинення і кристалізації GaN, що дало змогу виростити монокристали GaN таблитчастого габітусу, головною простою формою якого є моноедр  $\{0001\}$  чи  $\{1001\}$ .

**Оцінка змісту роботи.** У вступі проаналізовано стан наукової проблеми, обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, показано зв'язок роботи з науковими програмами, надано рекомендації із застосування матеріалів дисертації, показаний особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації.

В першому розділі «Сучасний стан проблеми дослідження» проведено огляд літературних джерел, в якому показано, що пошук нових методів кристалізації GaN є актуальним, оскільки існуючі методи є недосконалими з огляду на якість отриманих кристалів, технологічність процесу, економічну ефективність. Описано методи одержання кристалів нітриду галію та дослідження їхньої кристалічної структури, оптичних та електрофізичних характеристик. Зроблено огляд матеріалів, присвячених чисельному моделюванню теплового

стану АВТ різних конструкцій. Обґрунтовано важливість комп'ютерного моделювання як для проектування нових, так і модернізації існуючих конструкцій комірки високого тиску. Розглянуто ряд апаратів високого тиску для дослідження поведінки матеріалів в умовах екстремальної термобаричної дії. Сформульовано основні задачі дослідження, які полягають в розробці методики комп'ютерного моделювання процесу резистивного нагрівання комірок високого тиску для дослідження розчинності GaN у Fe та кристалізації GaN із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N, встановленні конфігурації і складу резистивних елементів комірки, що забезпечують необхідні розподіли температури, моделюванні зміни теплового стану комірки високого тиску в процесі кристалізації GaN, експериментальної перевірки впливу умов резистивного нагрівання комірки високого тиску на кристалізацію GaN.

Другий розділ «Провідні властивості матеріалів складових елементів апарата високого тиску» присвячений аналізу і узагальненню літературних даних з електро- і теплофізичних властивостей матеріалів, які використовують в АВТ. Акцентовано увагу на їхню значну температурну залежність в інтервалі температур, необхідних для проведення дослідів з вивчення розчинності нітриду галію в залізі і кристалізації нітриду галію методом  $T$ -градієнта. Наведено формули для розрахунку ефективних значень коефіцієнтів електроопору і теплопровідності композиційних матеріалів елементів комірки високого тиску, одержаних на основі моделі узагальненого сингулярного наближення теорії випадкових функцій

В третьому розділі «Методика чисельного моделювання електрорезистивного нагрівання АВТ типу «тороїд» описано розробку методики, яка дає можливість аналізувати тепловий стан комірки для вивчення розчинності нітриду галію у залізі і кристалізації нітриду галію з урахуванням температурних залежностей провідних властивостей елементів АВТ і ефективних значень властивостей композиційних матеріалів. Програмне забезпечення дозволяє проводити сумісний розрахунок полів електропотенціалу, густини джерел джоулевого тепла, температури та її градієнтів для геометрично складної конструкції АВТ. Обґрунтовано вибір області локального згущення скінченноелементної сітки (центральна зона комірки). Знайдено оптимальне згущення та вибрано форми елементів для дискретизації розрахункової схеми АВТ. Комбінована дискретизація з використанням трикутних і чотирикутних елементів дозволила зменшити час розв'язання зв'язаної задачі електро- і теплопровідності в порівнянні із дискретизацією на трикутні елементи. Визначено, що за дискретизації розрахункових схем АВТ типу «тороїд-30» та АВТ типу «тороїд-40» до значень відповідно у  $\sim 15000$  і  $\sim 28000$  вузлів вдається забезпечити задовільну точність обчислених значень температури

В четвертому розділі «Моделювання умов нагрівання комірки високого тиску для дослідження розчинності GaN у Fe і кристалізації GaN в системі Fe–Ga–N» для АВТ типу «тороїд-30» проаналізовано вплив концентрації діоксиду цирконію в осьових нагрівачах на розподіл температури в зразку армко-заліза. Встановлено, що оптимальним для проведення експериментів з вивчення розчинності нітриду галію в залізі є варіант нагрівання комірки (за інших рівних умов), який відповідає 60 %-вій концентрації  $ZrO_2$  в осьових нагрівачах, за якого

температура в зразку змінюється в інтервалі 1805–1842 °С. Для АВТ типу «тороїд-40» досліджено вплив концентрації графіту у нижньому і верхньому торцевих композиційних нагрівачах (графіт ГСМ +  $ZrO_2$ ) на тепловий стан кристалізаційного об'єму. Показано, що за умови, коли нижній і верхній нагрівачі мають однакову концентрацію, перепад температури у кристалізаційному об'ємі – мінімальний, осьовий градієнт температури – 2–3 °С/мм і ізолінії температури не мають необхідної горизонтальної орієнтації. За умови, коли концентрація графіту у нижньому нагрівачі більша за масою на 5 % від концентрації у верхньому нагрівачі, збільшується максимальний перепад і осьовий градієнт температури у кристалізаційному об'ємі, а ізолінії температури мають горизонтальну орієнтацію. Досліджено вплив зростаючої зони кристалізації GaN на розподіл температури у ростовому об'ємі. Визначено величину зменшення температури в характеристичних точках ростового об'єму (максимально на 5 °С), яка дає можливість не коригувати температуру в комірці в процесі довготривалих експериментів з перекристалізації GaN за високого тиску і високої температури. Обґрунтовано необхідність пошуку схеми спорядження комірки з мінімальними значеннями градієнтів температури. Визначено розміри комбінованих торцевих нагрівачів для модернізованої комірки АВТ типу «тороїд-40», за використання яких максимум температури знаходиться у верхній частині ростового об'єму, а градієнти температури є мінімальними.

В п'ятому розділі «Експериментальні дослідження розчинності та кристалізації GaN у системі на основі заліза при високому тиску» описано експерименти в АВТ типу «тороїд-30» з дослідження розчинності GaN у Fe, які показали, що залізо є набагато ефективнішим розчинником азоту, ніж галій. В діапазоні тисків 6–9 ГПа розчинність GaN у залізі перевищує 15 ат. % за температур 1500–1700 °С. Для досягнення такої розчинності азоту в рідкому галії потрібні температури вище 2700 °С. Встановлено, що за значень градієнта температури  $\sim 13$  °С/мм має місце агрегатний хаотичний ріст кристалів GaN; при зменшенні градієнта температури до значень  $\sim 8$  °С/мм утворюється текстурований квазімонокристал GaN; подальше зменшення градієнта температури до 1,5 °С/мм веде до необмеженого росту монокристалів GaN пелюсткової форми розміром до 3 мм, які об'єднуються в куцоподібні друзи. Оптимізовано схеми резистивного нагрівання комірки АВТ типу «тороїд-40», які забезпечують зменшення величини градієнта температури і приводять до покращення структурної досконалості кристалів GaN. Показано, що для забезпечення росту монокристалів GaN пелюсткової форми із системи Fe–Ga–N у температурному градієнті оптимальною є схема нагрівання комірки АВТ типу «тороїд-40» з використанням комбінованих торцевих нагрівачів з діаметром графітового диска у 10 мм. Усереднене значення осьового градієнта температури при цьому становить 1,5 °С/мм, ізолінії температури мають горизонтальну орієнтацію. Результати вивчення структури зразків засвідчили, що кристали, отримані в системах на основі заліза, за досконалістю структури поступаються продуктам GaN, синтезованим методом HVPE.

**Повнота опублікованих результатів дисертації.** Основні результати дисертації Людвіченка О.П. опубліковано в 13 наукових працях, з них 1 стаття

входять до бази даних Scopus, 4 статті у фаховому виданнях, 8 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня. Статті повною мірою відображають сутність проведеної роботи та мають тісний взаємозв'язок з дисертаційною роботою. Загальна кількість публікацій відповідає вимогам п. 8 постанови Кабінету Міністрів від 12 січня 2022 року про «Порядок присудження та скасування рішення про присудження ступеня доктора філософії».

#### **Зауваження.**

1. Найбільший об'єм серед деталей комірки високого тиску АВТ типу «тороїд», який використано в роботі, має контейнер, виготовлений з літографського каменю, основною фазою якого є кальцит. Як показано в публікаціях, присвячених оцінці тиску та температури в робочому об'ємі такого апарату, фазове перетворення кальцит – арагоніт в матеріалі контейнера, яке відбувається за високих температур, призводить до зменшення тиску в робочому об'ємі. Умови проведення експериментів з кристалізації GaN сприяють вказаному перетворенню. Проте в дисертації вплив зменшення тиску, викликаного цим перетворенням, на кристалізацію GaN не досліджено.

2. Хоча в тексті дисертації та в висновках згадується про вивчення отриманих зразків GaN методами комбінаційного розсіяння світла (раманівська спектроскопія) та фотолюмінісцентної спектроскопії, проте конкретних результатів такого дослідження не наведено.

#### **Загальні висновки стосовно дисертаційної роботи.**

Дисертаційна робота Людвіченка О.П. є закінченою науковою працею, в якій вирішена актуальна проблема встановлення оптимальних умов резистивного нагрівання комірок АВТ типу «тороїд» для отримання високоякісних монокристалів GaN з розчин-розплавної системи Fe–Ga–N за високого тиску та високої температури.

Викладені в дисертації наукові положення, висновки та практичні рекомендації є обґрунтованими на належному науковому рівні. Всі результати дослідження опубліковані в авторитетних фахових наукових виданнях і пройшли апробацію на вітчизняних та міжнародних конференціях і семінарах відповідного профілю.

Підсумовуючи вище сказане, можна констатувати, що дисертаційна Людвіченка Олексія Петровича «Вплив умов резистивного нагрівання комірки високого тиску на кристалізацію GaN із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N» за рівнем новизни результатів проведених здобувачем досліджень відповідає вимогам постанови Кабінету Міністрів про «Порядок присудження та скасування рішення про присудження ступеня доктора філософії» затвердженого від 12 січня 2022 року, вирішує сучасні проблеми експлуатації апаратів високого тиску для вирощування структурно досконалих кристалів нітриду галію за високого тиску та високої температури. Оригінальність та підходи до вирішення проблеми свідчить про високий рівень виконання поставленого наукового завдання та оволодіння здобувачем методологією наукової діяльності. В сукупності вона є значним досягненням для розвитку НРНТ-методу вирощування структурно досконалих монокристалів нітриду галію та дозволить досліджувати нові системи

сплавів під високим тиском. Дисертаційна робота Людвіченка О. П. у галузі знань 13 – «Механічна інженерія» за спеціальністю 132 – «Матеріалознавство» відповідає «Вимогам до оформлення дисертації», затверджених Наказом Міністерства освіти і науки України від 12 січня 2017 року № 40, а також вимогам «Порядку присудження та скасування рішення про присудження ступеня доктора філософії» затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44 зі змінами.

Заступник директора з наукової роботи  
ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України  
д.т.н., професор



Олександр БОЧЕЧКА

Підпис д.т.н., професора Олександра  
БОЧЕЧКИ засвідчую: Вчений секретар  
ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України



Володимир СМОКВИНА