

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію

Петруся Романа Юрійовича

“Структурно-морфологічні та оптоелектронні властивості тонких плівок халькогенідів кадмію”

поданої на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Актуальність теми.

Увага дослідників до плівкових матеріалів та багатошарових структур пов'язана в першу чергу з тим, що в них можуть проявлятися фізичні явища, які не мають місця в об'ємних монокристалах, і становлять інтерес як з точки зору розвитку плівкового матеріалознавства, так і для подальшого прогресу електронного приладобудування та сенсорної техніки. Надзвичайно перспективними у цій галузі є напівпровідникові тонкі плівки халькогенідів кадмію які широко використовуються в фоточутливих електронних пристроях. Варто лише згадати, що на сьогодні на плівках CdTe досягнуто ефективності перетворення сонячної енергії в електричну понад 22 % (<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>). Однак, для розширення функціональних можливостей приладних структур, збільшення ефективності та покращення стабільності їхніх робочих характеристик у часі та під дією різних факторів особливу увагу вчені приділяють як вивченню фізичних явищ у тонкоплівкових чутливих елементах (розмірні ефекти, особливості структурно-фазового стану, електронно-енергетичних та оптичних властивостей та ін.) залежно від методів осадження, так і механізмів і умов утворення нанокмпозитних та гетерогенних матеріалів на їх основі.

Вирішення цих проблем може відкрити шлях для створення та вдосконалення приладів на основі тонких плівок CdX (X=S, Se і Te) – фотодетекторів, світлодіодів, детекторів іонізуючого випромінювання тощо. Зокрема тонкі плівки CdS перспективні для формування оптичних вікон сонячних елементів на основі поглинального шару CdTe та твердих розчинів на його основі. У свою чергу CdSe має оптимальну ширину забороненої зони для використання як перший елемент тандемних сонячних елементів.

Проведення комплексу експериментальних і теоретичних досліджень властивостей тонких плівок халькогенідів кадмію та фізичних процесів у гетероструктурах на їхній основі, встановлення кореляції між їх фізичними властивостями та методами і умовами осадження напівпровідникових шарів є актуальною проблемою і становить основну суть проведених дисертантом досліджень.

Основний зміст роботи

У першому розділі проведено детальний аналіз використаних у роботі методів осадження тонких плівок халькогенідів кадмію (методи конденсації у квазізамкнутому об'ємі, магнетронного розпилення та хімічно-поверхневого осадження) та встановлено можливі галузі їх практичного використання. Особливу увагу приділено порівняльному аналізу вакуумних та хімічних методів отримання напівпровідникових тонких плівок, вказано переваги та недоліків кожного з них. На основі узагальнення літературних даних обґрунтовано необхідність проведення в даній дисертації викладених пізніше досліджень. Детально описано метод квазізамкнутого об'єму. Проаналізовано процеси та проведено теоретичні розрахунки параметрів масоперенесення халькогенідів кадмію при використанні цього методу. Описано переваги спроектованої ростової установки, що використовувалась при отриманні плівок та зазначено оптимальні технологічні режими, що забезпечують ріст стехіометричних гомогенних плівок. Детально представлено основні фізико-хімічні параметри застосовані при отриманні плівок халькогенідів кадмію методами магнетронного напилення та хімічно-поверхневого осадження. Відображено методику (бокс метод) та основні фізико-технологічні параметри післяростового відпалу кадмійвмісних тонких плівок в атмосфері CdCl_2 , що сприяє покращенню їх фізичних параметрів та підвищенню ефективності пристроїв на їх основі.

Другий розділ містить опис методів експериментального та теоретичного дослідження структурних особливостей отриманих зразків. Встановлено сильну переважальну орієнтацію зерен вирощених КЗО плівок – спостерігаються рефлекси від площин з індексами Міллера hkl (111), (511) та (444) для фази CdTe та від площин з індексами Міллера hkl (101), (102), (103), (203) для фази CdSe , у той час як рефлекси з іншими наборами hkl майже повністю погашені за інтенсивностями. Досліджено морфологію поверхні тонких плівок залежно від умов осадження та типу підкладок. Установлено, що для сапфірових орієнтувальних підкладок вирощені шари мають по всій поверхні зерна приблизно однакового розміру та елементний вміст найбільше наближений до стехіометричного. Плівки CdS , синтезовані багаторазовим послідовним хімічно-поверхневим осадженням складаються з одного шару кристалітів, які утворюються в процесі осадження першого шару і зростаються між собою під час осадження наступних шарів. Проведено порівняльний аналіз та динаміку зміни структурних параметрів в залежності від методу осадження, а також до та після відпалу.

У третьому розділі викладено результати теоретичного моделювання електронної енергетичної структури та оптичних характеристик сполук халькогенідів кадмію. Встановлено, що монокристали і тонкі плівки CdS , CdSe , CdTe володіють прямою забороненою щільною, локалізованою в Γ -точці зони

Бріллоена. Вперше виявлено, що дисперсія енергетичних рівнів зменшується при переході від монокристалу до тонкої плівки халькогеніду кадмію. Розподіл щільності станів електронного енергетичного спектру для монокристалів та тонких плівок сполук групи CdX (X=S, Se і Te) дозволив встановити, що вершина валентного комплексу сформована переважно *p*-станами халькогену (S, Se, Te), а дно зони провідності – *s*- та *p*-станами Cd. Характер розподілу станів дна зон, які формують заборонену щілину, вказує на формування краю фундаментального поглинання прямозонними переходами в кадмій-халькогенідній підрешітці. Використовуючи співвідношення Крамерса–Кроніга розраховано спектральні залежності основних оптичних характеристик (коефіцієнт поглинання, відбивання, екстинкції, показник заломлення, оптичну провідність). Виявлено заниження розрахункових значень для показника заломлення в порівнянні із відомими експериментальними даними.

Четвертий розділ присвячено дослідженню оптичних характеристик тонких плівок халькогенідів кадмію в залежності від методики синтезу та умов відпалу. Дослідження оптичного пропускання в залежності від товщини тонких плівок CdS дозволило виявити зростання ширини забороненої зони із зменшенням товщини плівки (> 100 нм), що може бути викликано проявом квантово-розмірного ефекту. Оптичні характеристики тонких плівок халькогенідів кадмію (показник заломлення $n(\lambda)$, коефіцієнт екстинкції $k(\lambda)$, поглинання $\alpha(\lambda)$ та діелектрична проникність $\epsilon(\lambda)$) визначено як функції довжини хвилі методом обвідних. Проведено теоретичне моделювання спектру оптичного пропускання тонких плівок халькогенідів кадмію з врахуванням відбивання світла від підкладки. Теоретично розраховані значення коефіцієнта оптичного пропускання добре корелюють із отриманими експериментальними результатами.

У п'ятому розділі запропоновано новий підхід для підвищення ефективності плівкових сонячних елементів CdS/CdTe шляхом створення текстурованих підкладок із заданим мікрорельєфом і осадження на них відповідних полікристалічних шарів напівпровідників. Представлено результати моделювання пропускну здатності плоскої та текстурованої структури залежно від кута падіння світлових променів. Встановлено оптимальні форми і параметри рельєфу поверхні, що дозволяє зменшити оптичні втрати при попаданні світла на плівку. Спроектовано та реалізовано сім моделей поверхні тривимірних підкладок з висотою пірамід 8 мкм на які було осаджено плівки халькогенідів кадмію. Представлено результати дослідження впливу технологічних умов осадження на морфологію поверхні плівок CdTe залежно від типу текстурованої підкладки.

Шостий розділ присвячено дослідженню впливу масиву наночатинок Au на оптичні властивості тонких плівок CdS. Показана принципова можливість

одержання масивів НЧ Au рівномірно розподілених по площині скляних підкладок методом термічного відпалу за температури 683 К у вакуумі ультратонких (0,5, 1, 2, та 3 нм) та тонких (6, 12, 25 та 100 нм) суцільних плівок золота отриманих магнетронним та термічним напиленням. Проведено аналіз процесу розсіяння світла наночастинками впровадженими в тонку плівку CdS та встановлено залежності перерізів розсіяння σ_{sca} і поглинання σ_{abs} масивів НЧ золота різних форм. Одержано тонкі плівки нанокompозиту CdS:НЧ Au шляхом поєднання ВЧ магнетронного напилення тонких плівок CdS та ультратонких плівок золота завтовшки 0,5, 1,0, 2,0 та 3,0 нм з подальшим їх термічним відпалом. Зі спектрів оптичного поглинання CdS:НЧ Au встановлено, що максимум смуги плазмонного резонансу нанокompозиту з вихідною плівкою Au 0,5 нм є в околі 547 нм та зсувається в область довших довжин хвиль зі збільшенням товщини вихідної плівки золота.

У цьому розділі висвітлено результати дослідження вольт-амперних характеристик поверхнево-бар'єрних структур Au/n-CdS в умовах освітлення імітатором сонячного випромінювання та Ag/n-CdS в умовах лазерного освітлення ($\lambda=445$ нм) змінної потужності. Визначено коефіцієнти ідеальності, висоту потенціального бар'єра зі сторони металу, струм насичення, послідовний опір структури, коефіцієнт випрямлення та висоту вбудованого потенціалу. Виявлено, що CdS розподілений рівномірно по усій поверхні ІТО, а відтворення поведінки для різних контактів є з точністю $R^2 = 0.98$.

Отримано експериментальні зразки плоских, текстурованих сонячних елементів на основі гетеропереходів CdS/CdTe та з вбудованими масивами наночастинок CdS:НЧ Au/CdTe шляхом поєднання технологій ВЧ магнетронного напилення та термічного відпалу тонких плівок золота. Досліджено відносну квантову ефективність та основні фотоелектричні параметри модифікованих гетероструктур на основі тонких плівок халькогенідів кадмію. Запропоновано алгоритм відслідковування точки максимальної потужності з використанням суперконденсаторів та результати тестування реалізованого модуля порівняно з промисловим аналогом.

У висновках підсумовано результати проведеного дослідження. Представлена інформація характеризується виконанням усіх задач, які ставилися перед дисертантом на початку дослідження.

Найважливішими результатами дисертаційної роботи, які представляють наукову цінність та новизну є:

1. Розроблено методику пошарового поверхневого хімічного осадження плівок досліджуваних халькогенідів. Досліджено морфологію поверхні, елементний склад та структурні характеристики плівок халькогенідів кадмію залежно від технологічних умов їх осадження та термічного відпалу і

встановлено оптимальні технологічні умови одержання високоструктурованих однофазних стехіометричних плівок;

2. З'ясовано генезис валентної зони і зони провідності кристалів та кристалічних плівок халькогенідів CdS та CdTe. Встановлено динаміку зміни зонно-енергетичних діаграм в процесі переходу кристал-тонка плівка.

3. Проведено комплексні дослідження оптичних параметрів тонких плівок халькогенідів кадмію залежно від технології синтезу та відпалу. Показано, що для тонких плівок CdS товщиною $d < 100$ нм спостерігається збільшення значення оптичної ширини забороненої зони, яке трактується як прояв квантово-розмірного ефекту.

4. Проведено теоретичне моделювання пропускну́ї здатності плоскої та текстурованої багатошарових структур полімер/ZnO/CdS/CdTe залежно від кута падіння світлових променів. Встановлено, що за кутів падіння більших 60° , текстурована поверхня значно знижує оптичні втрати внаслідок багаторазового відбивання світла від граней пірамід поверхні.

5. Розроблено методику впровадження наночастинок золота заданих розмірів та форми у напівпровідникові плівки CdS. Реалізовано фоточутливі плоскі, текстуровані (CdS/CdTe) та із вбудованим масивом НЧ Au гетероструктури (CdS:НЧ Au/CdTe), які характеризуються доброю відтворюваністю електричних характеристик у широкому спектральному діапазоні. Установлено, що використання текстурованої поверхні та масиву НЧ Au у структурі сонячного елемента приводить до зростання густини струму короткого замикання та напруги холостого ходу.

Достовірність результатів та обґрунтованість наукових висновків зроблених дисертантом у роботі, забезпечується коректною методичною постановкою експериментів, комплексним використанням взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих теоретичних розрахунків та методів експериментального дослідження фізичних властивостей, таких як рентгеноструктурний аналіз, енергодисперсійний рентгенівський мікроаналіз, скануюча електронна мікроскопія, оптична та раманівська спектроскопії, вольтамперометрія, першопринципні розрахунки. Викладені в роботі наукові твердження та висновки обґрунтовані з точки зору фізики напівпровідників, теоретичних основ використаних методів досліджень. Результати, отримані при виконанні роботи, сумнівів не викликають.

Наукове та практичне значення результатів роботи.

Результати дисертаційного дослідження мають як фундаментальне, так і прикладне значення. Отримано нову інформацію про кристалічну структуру та морфологію поверхні плівок халькогенідів кадмію, їхні оптичні та електрофізичні характеристики залежно від методу осадження, що сприяє подальшому розвитку основ матеріалознавства тонких плівок халькогенідів

кадмію і може бути використана для прогнозування експлуатаційних властивостей багаточарових структур на їхній основі. Запропоновано технологічні процеси та реалізовано фоточутливі гетероструктури CdS/ CdTe (текстуровані та з масивом НЧ Au), що характеризуються вищою ефективністю фотоперетворення порівняно з плоскими.

Розроблено алгоритм відслідковування точки максимальної потужності сонячних елементів та систему ефективного відбору енергії з використанням суперконденсаторів, що забезпечує середньодобовий приріст отриманої енергії 21,1 % порівняно з промисловим аналогом.

Поряд з цим дисертаційна робота містить окремі **недоліки**:

1. У третьому розділі приведено розрахунки зонної енергетичної структури досліджуваних халькогенідів та оптичних функцій. Приводяться розраховані дані як для монокристалів, так і для монокристалічних плівок. При цьому відсутнє змістовне порівняння отриманих енергетичних спектрів кристалів із літературними даними, що є доцільним, адже зонна структура наприклад монокристала CdS розраховується не вперше.

2. При порівнянні зонних структур монокристалів халькогенідів із їхніми плівковими аналогами в роботі відзначається помітна зміна дисперсії енергетичних зон, однак із цього факту автор не робить жодних висновків щодо зміни рухливості зонних носіїв заряду під час переходу від кристалів до плівок, що є важливою інформацією, оскільки досліджувані плівки мають практичне використання як фотоелектричні матеріали.

3. У дисертації детально досліджено вплив відпалу хімічно осаджених плівок CdS у різних середовищах (на повітрі, в атмосфері Ar, в парах CdCl₂) на їхні оптичні характеристики. Незрозуміло чому аналогічні дослідження не було проведено з плівками осадженими фізичними методами.

Загальний висновок. Вказані недоліки не зменшують наукової та практичної цінності дисертаційної роботи Петруся Р. Ю. в цілому. Автором дисертаційного дослідження отримано цілий ряд нових наукових результатів, що вирішують **важливу науково-прикладну проблему** встановлення загальних закономірностей та особливостей впливу методів синтезу та модифікування на структурно-морфологічні та оптоелектронні властивості плівок халькогенідів кадмію.

Автореферат за змістом відповідає дисертації. Матеріали дисертації опубліковані у провідних вітчизняних та зарубіжних наукових виданнях і пройшли апробацію на наукових форумах високого рівня. Враховуючи вищесказане, вважаю, що за актуальністю, новизною, науковим і практичним значенням результатів, що виносяться на захист, дисертація відповідає п. 9 та 10 “Порядку присудження наукових ступенів” затвердженого

постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, я
пред'являються до докторських дисертацій, а її автор **Петрусь Рома
Юрійович**, заслуговує присвоєння наукового ступеня доктора фізик
математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент,
доктор фізико-математичних наук,
професор кафедри експериментальної фізики
Львівського національного університету
імені Івана Франка

В. В. Вістовський

Вчений секретар
Львівського національного університету
імені Івана Франка

О. С. Грабовецька



03.04-2013/36
029 024 24