

ВИСНОВОК

**про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів
дисертації Мазур Тетяни Михайлівни
на тему «Дефектна підсистема, оптичні та електричні властивості
бездомішкових і легованих плівок кадмій телуриду»
на здобуття ступеня доктора філософії
за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія»
з галузі знань 10 «Природничі науки»**

Актуальність теми дослідження і отриманих результатів. Результати аналізу впливу парофазної технології напівпровідників на формування системи дефектів, що визначають комплекс структурних, електричних та оптичних властивостей кристалу, з метою практичного застосування матеріалів у системах оптоелектроніки та фотоелектричного перетворення енергії дозволяють зробити висновки про перспективу вивчення та практичного застосування тонких плівок на основі CdTe. Зокрема:

- методи осадження тонких плівок дозволяють отримувати поверхневі структури, які є визначальними для оптичних характеристик;
- спрямовані технологічні фактори (температурні режими осадження, час осадження, матеріал підкладки, відпал, легування) формують систему дефектів, що впливають на кінцеві характеристики матеріалу;
- особливості процесу легування (час легування, обґрунтування вибору легуючих домішок) дозволяють суттєво змінити оптичні та електрофізичні характеристики базового матеріалу;
- перевагами тонкоплівкових елементів фотоелектричних та оптоелектронних систем є мала кількість вихідного матеріалу, можливість плавно регулювати вихідні структурні, оптичні, електричні та фотоелектричні властивості, а отже, формувати матеріали із наперед заданими оптимальними характеристиками для ефективного практичного застосування.

Проведений аналіз дозволяє зробити висновок, що змінюючи технологічні фактори осадження, легування та термічної обробки тонких плівок та поверхні

кристалів, можна отримати матеріал із наперед заданими структурними, оптичними, електричними та фотоелектричними характеристиками завдяки контролю системи дефектів.

З огляду на проведений аналіз тема дисертаційної роботи, яка присвячена дослідженню впливу технологічних факторів осадження на структурні, оптичні, електричні та фотоелектричні характеристики тонкоплівкового матеріалу, є *актуальною*.

Наукова новизна одержаних результатів. Наукова новизна результатів дослідження, одержаних особисто дисертантом, полягає у наступному:

1. Запропоновано модель квазіхімічних реакцій дефектоутворення в тонких плівках на основі кадмію телуриду. Розв'язок системи рівнянь дозволив розрахувати холлівську концентрацію вільних носіїв заряду n_H , концентрацію дірок p , одно- та двозарядних вакансій кадмію $[V_{Cd}^-]$, $[V_{Cd}^{2-}]$ та телуру $[V_{Te}^+]$, $[V_{Te}^{2+}]$. Показано, що при високій температурі випаровування T_B отримуються лише плівки n-типу провідності для всієї області зміни температури підкладки T_{Π} . При $T_B < 900$ К зі збільшенням температури підкладки спостерігається інверсія провідності з n- на p-тип. Зміна парціального тиску пари кадмію P_{Cd} при постійних T_{Π} і T_B при $P_{Cd} < 10^{-2}$ Па не впливає на концентрацію вільних носіїв заряду і дефектів. Подальше ж збільшення P_{Cd} призводить до спадання концентрацій вакансій кадмію $[V_{Cd}^-]$, $[V_{Cd}^{2-}]$ і зростання концентрацій вакансій телуру $[V_{Te}^+]$, $[V_{Te}^{2+}]$.

2. Вперше досліджено оптичні властивості підкладок халькогенідів кадмію (CdTe, CdS, CdSe) із поверхневою наноструктурою, сформованою методами термічного відпалу плівок на повітрі. За допомогою АСМ-дослідження виявлено дрібні пірамідальні елементи з латеральними розмірами 10-50 нм, які можуть об'єднуватися в більші з розмірами 100-300 нм. Зокрема, показано, що утворення на поверхні наноструктури призводить до зміщення довгохвильового краю поглинання в область менших за E_g енергій фотонів, зокрема, у випадку CdTe проведені раніше дослідження показали, що відпал зумовлює зміщення

положення максимуму дослідженого диференціального спектру пропускання від 1,5 eV до $\sim 1,3$ eV.

3. Запропоновано вперше унікальну технологію легування поверхневих шарів об'ємного кристалу CdTe у водяних суспензіях LiNO_3 і $\text{Ca(NO}_3)_2$, яка показала формування дифузійного *p*-шару на всіх поверхнях підкладки. Значення вимірної холлівської рухливості дірок склало $\mu_p \approx 50 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Отримано високі значення концентрації в межах $(5-50) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, зважаючи на аномально низьку ($\sim 400 \text{ К}$) температуру легування.

Розрахований коефіцієнт дифузії для йонів Li виявився більш ніж у тричі вищий ніж для йонів Ca, а розрахована питома електропровідність поверхневого шару *n*-типу при однакових концентраціях легуючої домішки і часах витримки виявилася вищою більш ніж на порядок, що дозволило зменшити загальний опір в 10-20 разів при переході від легування Ca до легування Li.

4. Для легованих зразків та для плівок CdTe, підданих температурному відпалу, вперше отримано інтенсивну фотолюмінесценцію, що не спостерігалось для вихідних зразків. Поява інтенсивної люмінесценції після термообробки пояснена істотним зменшенням ролі безвипромінювальних процесів за участю поверхневих дефектів, що важливо для отримання різного роду детекторів.

Внаслідок термічного відпалу сформовано наноструктурні поверхневі об'єкти із латеральними розмірами 10-50 нм та їх агломерати з розмірами 100-300 нм, які демонстрували зміщення довгохвильового краю поглинання в область менших за E_g енергій фотонів та відповідне зменшення ширини забороненої зони із 1,5 eV до $\sim 1,3$ eV.

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота є самостійним завершеним науковим дослідженням. Викладені в ній висновки, які стосуються взаємозв'язку структурних, електричних, оптичних та фотоелектричних властивостей тонких плівок на основі CdTe (CdTe:Li , CdTe:Ca , CdTe:O), вирощених осадженням парофазними методами за різних технологічних умов, які визначають їх використання для систем оптоелектроніки та фотоелектричного

перетворення енергії, становлять особистий здобуток її автора. Опубліковані наукові праці містять положення, сформульовані особисто автором.

Ступінь достовірності результатів дослідження. Міра обґрунтованості та достовірності наукових положень, результатів і висновків дисертації забезпечена коректним використанням сучасних методів дослідження атомно-силової та електронної скануючої мікроскопії, оптичного поглинання, оптичного відбивання, оптичного випромінювання, дослідження λ -модульованих оптичних спектрів та спектрів фотолюмінесценції, а також теоретичних підходів у вивченні методу квазіхімічних реакцій для опису процесів утворення власних точкових дефектів, які обґрунтовано використовуються дослідницькими групами, що аналізують створення ефективних фотоелектричних матеріалів із прогнозованими структурними властивостями, морфологією поверхневих наноструктур, оптичними характеристиками у провідних університетах світу. Сформульовані результати та висновки підтверджуються передовими дослідженнями інших наукових груп та не суперечать фундаментальним розділам цих теорій.

Практичне значення одержаних результатів полягає у встановленні та обґрунтуванні кореляцій між технологічними факторами осадження тонких плівок вакуумними методами, формуванням приповерхневих шарів методами легування і термічної обробки та їх структурними, оптичними, електрофізичними та фотоелектричними властивостями, а також в розробленні теоретичних положень, експериментальних методик, що складають основу для розробки фотоелектричних та оптоелектронних тонкоплівкових систем.

Повнота викладу матеріалів дисертації в публікаціях та особистий внесок здобувача в публікації. Основні результати дисертації опубліковано в 37 наукових працях, зокрема: 2 статті у наукових фахових виданнях України, 8 статей у періодичних наукових виданнях України та інших держав, які індексуються у базах даних Scopus та/або Web of Science, 1 стаття у періодичних виданнях України та інших держав, 3 матеріалах міжнародних конференцій, які індексуються у базах даних Scopus та/або Web of Science, 1 патенті України та 22

матеріалах закордонних, міжнародних та всеукраїнських конференцій, що додатково відображають зміст дисертації.

Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Прокопів В.В., Горічок, І.В., Пилипонюк М.С., Бойчук В.М., Матеїк Г.Д., Мазур Т.М. Енергії заміщення аніонів та катіонів у кадмій та цинк телуридах. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, № 4. С. 504-506. DOI: 10.15330/pcss.17.4.504-506. (фахове видання).
2. Mazur T.M., Makhniy V.P., Prokopiv V.V., Slyotov M.M. Thermal annealing effect on optical properties of the cadmium telluride films. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, No 5. P. DOI: 10.21272/jnep.9(5).05022. (фахове видання, Scopus).
3. Prokopiv V.V., Nykyruy L.I., Voznyak O.M., Dzundza B.S., Horichok I.V., Yavorskyi Ya.S., Matkivskyi O.M., Mazur T.M. The Thermoelectric Solar Generator. *Physics and chemistry of solid state*. 2017. Vol. 18, No 3. P. 372-376. DOI: 10.15330/pcss.18.3.372-375. (фахове видання, WoS).
4. Makhniy V.P., Mazur T.M., Berezovsky M.M., Kinzerska O.V., Prokopiv V.V. Hole Conductivity of Thin Layers of Cadmium Telluride with Li and Ca Impurities. *Physics and chemistry of solid state*. 2018. Vol. 19, No 4. P. 313-315. DOI: 10.15330/pcss.19.4.313-315. (фахове видання, WoS).
5. Mazur T., Prokopiv V., Turovska L. Quasi-chemistry of intrinsic point defects in cadmium telluride thin films. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. 671(1). P. 85-89. DOI: 10.1080/15421406.2018.1542088. (Scopus).
6. Dzundza B.S., Prokopiv V.V., Mazur T.M., Yurchyshyn L.D. Automation of measurements of photoelectric parameters of high-impedance semiconductor films. *Physics and chemistry of solid state*. 2018. Vol. 19, No 4. P. 363-367. DOI: 10.15330/pcss.19.4.363-367. (фахове видання, WoS).
7. Prokopiv V.V., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Mazur T.M., Turovska L.V., Matkivskyi O.M., Deychakivskyi M.V. Electrical properties of CdTe<Ca> thin layers.

Physics and chemistry of solid state. 2019. Vol. 20, No 4. P. 372-375. DOI: 10.15330/pcss.20.4.372-375. (фахове видання, WoS).

8. Mazur M.P., Dzundza B.S., Mazur T.M., Prokopiv V.V. Method of research of photoelectric parameters of high impedance semiconductor films. *Journal of New Technologies in Environmental Science*. 2019. Vol. 3, No. 1. P. 30-36.

9. Makhniy V. P., Berezovskiy M. M., Kinzerska O. V., Mazur M. P., Mazur T. M., Prokopiv V. V. Prospects of using surface and barrier CdTe-diodes in solar energy. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2019. Vol. 16, No. 2. P. 32-42. DOI: 10.18524/1815-7459.2019.2.171227. (фахове видання).

10. Mazur T.M., Prokopiv V.V., Slyotov M.M., Mazur M.P., Kinzerska O.V., Slyotov O.M. Optical properties of CdTe doped Ca. *Physics and chemistry of solid state*. 2020. Vol. 21, No. 1. P. 52-56. DOI: 10.15330/pcss.21.1.52-56. (фахове видання, Scopus, WoS).

11. Prokopiv V.V., Dzundza B.S., Sharyn S.V., Mazur T.M., Turovska L.V., Matkivskyi O.M. Electrical Properties of Cadmium Telluride Thin Films Doped with Calcium and Lithium. *Physics and chemistry of solid state*. 2020. Vol. 21, No. 2. P. 232-237. DOI: 10.15330/pcss.21.2.232-237. (фахове видання, Scopus, WoS).

Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

12. Prokopiv V., Horichok I., Mazur T., Matkivsky O., Turovska L. Thermoelectric materials based on samples of microdispersed PbTe and CdTe. *Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP - 2018)* (Zatoka, Odesa Region, 9-14 September 2018). Zatoka, Odesa Region, 2018. P. 01SPN57-1 - 01SPN57-4. DOI: 10.1109/NAP.2018.8915357 (Scopus, WoS).

13. Dzundza, B., Kostyuk, O., & Mazur, T. Software and Hardware Complex for Study of Photoelectric Properties of Semiconductor Structures. *2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)* (Kyiv, 16-18 April 2019). Kyiv, 2019. P. 635-639. IEEE DOI: 10.1109/ELNANO.2019.8783544 (Scopus).

14. Mazur T., Slyotov M., Mazur M., Prokopiv V., Kinzerska O., Slyotov O. Features of the cadmium chalcogenide substrates with surface nanostructure. *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 35, No. 4. P. 621-625. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.12.112. (Scopus, WoS).
15. Mazur T.M., Makhniy V.P., Prokopiv V.V., Slyotov M.M. Effect of Thermal Annealing on the Optical Properties of Thin Films of Cadmium Telluride. *XVI International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems»*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 15-20 May 2017). Ivano-Frankivsk, 2017. P. 125.
16. Прокопів В., Никируй Л., Мазур Т., Яворський Р., Малярська І. Механізми формування дефектної підсистеми у парофазних конденсатах кадмій телуриду. *II Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS-2017*: матеріали конф. (Дніпро, 22-24 листопада 2017 р.). Дніпро, 2017. С. 299-300.
17. Мазур Т.М., Прокопів В.В., Горічок І.В., Туровська Л.В. Квазіхімічна модель власних точкових дефектів у кристалах кадмій телуриду. *V Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка»*: матеріали конф. (Кременчук, 17-19 травня 2018 р.). Кременчук, 2018. С. 94-95.
18. Mazur T., Prokopiv V., Turovska L. Quasi-chemistry of owned point defects in thin films of cadmium telluride. *XI International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-11)*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 21 - 25 May 2018). Ivano-Frankivsk, 2018. P. 48.
19. Мазур Т., Прокопів В., Туровська Л. Квазіхімічний метод розрахунку власних точкових дефектів у тонких плівках телуриду кадмію. *8-ма Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-8)*: матеріали конф. (Одеса, 28 травня – 1 червня 2018 р.). Одеса, 2018. С. 157.
20. Maliarska I., Mazur T., Turovska L., Prokopiv V. Investigation of defect formation in thin films of cadmium telluride. *XIII Rzeszowska Konferencja Młodych*

Fizyków: materials of conf. (Rzeszow, Poland, 7-8 VI 2018). Rzeszow, Poland, 2018. P. 20.

21. Mazur T.M., Prokopiv V.V., Slyotov M.M., Slyotov O.M. Properties of fuels and quantum-dimensional structures based on CdTe. *The International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2018)"*: materials of conf. (Kyiv, 27-30 August 2018). Kyiv, 2018. P. 728.

22. Прокопів В.В., Мазур Т.М., Гасюк І.М., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Яворський Я.С. Електричні властивості полікристалічних плівок CdTe. *"VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників" (УНКФН-8): матеріали конф.* (Ужгород, 2-4 жовтня 2018 р.). Ужгород, 2018. С. 412-413.

23. Мазур Т.М., Прокопів В.В., Дзундза Б.С., Туровська Л.В. Точкові дефекти у тонких плівках CdTe. *V Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи»*: матеріали конф. (Луцьк, 25-26 жовтня 2018 р.). Луцьк, 2018. С. 42-43.

24. Мазур Т.М., Прокопів В.В., Сльотов М.М., Сльотов О.М. Властивості плівок та квантово-розмірних структур на основі CdTe. *III Всеукраїнська науково-практична конференція "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем" MEICS-2018*: матеріали конф. (Дніпро, 21-23 листопада 2018 р.). Дніпро, 2018. С. 211-212.

25. Mazur M.P., Dzundza B.S., Mazur T.M., Prokopiv V.V. Automated complex for research of semiconductor materials of solar power of the second generation. *III International Scientific-Technical Conference "Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering"*: materials of conf. (Kielce, Poland, 7-9 February 2019). Kielce, Poland, 2019. P. 33.

26. Makhnii V.P., Mazur M.P., Mazur T.M., Prokopiv V.V. Prospects of using surface-barrier CdTe-diodes in solar energy. *III International Scientific-Technical Conference "Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering"*: materials of conf. (Kielce, Poland, 7-9 February 2019). Kielce, Poland, 2019. P. 34.

27. Mazur T.M. Own Point Defects in Cadmium Telluride Thin Films. *XVII International Freik Conference "Physics and Technology of thin films and Nanosystems"*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 20-25 May 2019). Ivano-Frankivsk, 2019. P. 82.
28. Mazur T.M., Makhniy V.P., Berezovsky M.M., Kinzerska O.V., Mazur M.P. Analysis of Methods of Obtaining CdTe Layers with Preper-Defective Hole Conductivity. *XVII International Freik Conference "Physics and Technology of thin films and Nanosystems"*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 20-25 May 2019). Ivano-Frankivsk, 2019. P. 159.
29. Dzundza B.S., Prokopiv V.V., Mazur T.M., Turovska L.V., Yavorskyi Ya. S. Photosensitivity of Polycrystalline Films of Cadmium Telluride. *XVII International Freik Conference "Physics and Technology of thin films and Nanosystems"*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 20-25 May 2019). Ivano-Frankivsk, 2019. P. 241.
30. Mazur T.M., Mazur M.P., Makhniy V.P., Berezovskiy M.M., Kinzerska O.V., Slyotov M.M. Optical properties of cadmium chalcogenide substrates with surface nanostructure. *The International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2019)"*: materials of conf. (Lviv, 27-30 August 2019). Lviv, 2019. P. 452.
31. Мазур Т., Мазур М. Тонкоплівкові гетероструктури CdTe в сонячній енергетиці. *IV Всеукраїнська науково-практична конференція "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем" MEICS-2019*: матеріали конф. (Дніпро, 27-29 листопада 2019 р.). Дніпро, 2019. С. 225-227.
32. Mazur T., Mazur M. Use of n-CdTe Single-crystal substrates in solar power engineering. *IV International Scientific-Technical Conference "Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering"*: materials of conf. (Kielce, Poland, 6-8 February 2020). Kielce, Poland, 2020. P. 131.
33. Prokopiv V., Mazur T., Dzundza B., Matkivskyi O. Electrical properties of thin layers of CdTe obtained by chemical obtained alloying with calcium ions. *IV International Scientific-Technical Conference "Actual problems of renewable power*

engineering, construction and environmental engineering": materials of conf. (Kielce, Poland, 6-8 February 2020). Kielce, Poland, 2020. P. 141.

34. Mazur T., Dzundza B., Prokopiv V. Electrical properties of thin films CdTe doped Ca and Li. *XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-12)*: materials of conf. (Kamianets-Podilskyi, 1-5 June 2020). Kamianets-Podilskyi, 2020. P. 61.

35. Mazur T., Slyotov M., Kinzerska O., Prokopiv V. Optical properties of CdTe doped Li. *The International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020)"*: materials of conf. (Lviv, 26-29 August 2020). Lviv, 2020. P. 392.

36. Mazur T., Slyotov M., Prokopiv V. Optical properties of thin films CdTe doped Ca. *1st International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N-2020)*: materials of conf. (Lviv, 20-23 September 2020). Lviv, 2020. P. 18.

Патент

37. Спосіб отримання шарів телуриду кадмію з дірковою провідністю: Заявн.: Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Україна. № 2019 02327; заявл. 11.03.2019; опубл. 27.08.2019, Бюл. № 16/2019. 2 с.

Загальний висновок

Дисертаційна робота Мазур Тетяни Михайлівни «Дефектна підсистема, оптичні та електричні властивості бездомішкових і легованих плівок кадмій телуриду» є завершеним науковим дослідженням в рамках поставлених мети і завдань, виконане дисертантом особисто. Вона свідчить про достатній рівень наукової підготовки її автора. Робота містить обґрунтовані та достовірні висновки і пропозиції. За змістом та оформленням вона відповідає встановленим вимогам.

Зміст, структура, оформлення дисертації та кількість публікацій відповідають вимогам «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії» (Постанова Кабінету Міністрів України від 06.03.2019

р. № 167), наказу МОН України від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

Під час виконання дисертації аспірантка дотримувалася принципів академічної доброчесності, що підтверджено висновком експертної проблемної комісії за спеціальністю «104 Фізика та астрономія» від 23 лютого 2021 р. (протокол №03-23/2). За результатами перевірки та аналізу матеріалів дисертації не було виявлено ознак академічного плагіату, самоплагіату, фабрикації, фальсифікації.

Враховуючи високий рівень виконаних досліджень, а також актуальність теми роботи, наукову новизну результатів та їх наукове і практичне значення, дисертація Мазур Тетяни Михайлівни «Дефектна підсистема, оптичні та електричні властивості бездомішкових і легованих плівок кадмій телуриду» рекомендується до захисту у разовій спеціалізованій вченій раді за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Рецензенти:

доктор фізико-математичних наук,
професор, професор кафедри
матеріалознавства і новітніх технологій
ДВНЗ «Прикарпатський національний
університет імені Василя Стефаника»



І.М. Будзуляк

доктор фізико-математичних наук,
професор, професор кафедри
фізики і хімії твердого тіла
ДВНЗ «Прикарпатський національний
університет імені Василя Стефаника»



Я.П. Салій

23.02.2021 р.

