

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Мазур Тетяни Михайлівни

“Дефектна підсистема, оптичні та електричні властивості бездомішкових і легованих плівок кадмій телуриду”,

поданої до захисту на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю “104 Фізика та астрономія” (галузь знань 10 Природничі науки)

Відгук приготовлено на основі вивчення рукопису дисертаційного дослідження та наукових праць здобувача.

1. Актуальність теми дослідження

Відновлювальні джерела енергії та перехід на ефективні альтернативні джерела енергії з кожним роком отримують все більшу підтримку на рівні держав, які різними методами намагаються стимулювати їх розвиток, щоб запобігти виникненню енергетичної кризи та стати більш енергетично незалежними. Найбільш перспективним у цьому напрямку є освоєння сонячної енергії, яке є невичерпним джерелом теплової та фотоелектричної енергії. Саме це зумовлює активно досліджувати властивості матеріалів, які є перспективними для таких застосувань.

Одним із матеріалів, які використовують для фотоелектричного перетворення енергії, детекторів іонізуючого випромінювання, діодів є телурид кадмію, який за своїми властивостями вигідно вирізняється серед інших матеріалів. В останні роки тонкі плівки на основі CdTe довели свою конкурентну здатність кремнію, оскільки тонкоплівкові фотоелектричні системи на їх основі демонструють практично такі ж величини ефективності за значно меншої собівартості. Це спричинено контрольованими методами осадження тонких плівок, які в значній мірі визначають їх структуру та комплекс їх фізико-хімічних і оптичних властивостей. Враховуючи вищесказане, тема дисертаційної роботи Мазур Т.М., яка присвячена встановленню закономірностей впливу технологічних факторів вирощування тонких плівок на основі CdTe парофазними методами та наступної їх обробки (відпал і легування) на структуру, оптичні та комплекс електричних властивостей, які визначають їх використання для систем оптоелектроніки та фотоелектричного перетворення енергії, є **актуальною** як з фундаментальної, так і з прикладної точок зору.

У своєму дисертаційному дослідженні Мазур Т. М., на основі надійних та відтворюваних експериментальних досліджень та апробованих теоретичних методик пропонує комплексне рішення, яке включає розвиток відомих технологічних підходів, що базуються на застосуванні фізичного осадження плівок вакуумними методами, цілі серії експериментальних досліджень оптичних, електричних та фотоелектричних параметрів осаджених плівок CdTe, а також тонких плівок халькогенідів кадмію та вплив системи дефектів на їх характеристики, дослідження фотолюмінесценції легованих плівок CdTe та визначення їх фотоелектричної ефективності, електрофізичну модель для

врахування впливу властивостей зерен (об'єм зерна, межі зерен) на механізми фотопровідності тонких полікристалічних плівок CdTe, застосування теоретичних підходів для опису процесів утворення власних точкових дефектів при вирощуванні плівок із парової фази. Порівняння із сучасними дослідженнями, що виконуються на базі провідних університетів світу свідчить про достовірність отриманих результатів, вказує на їх надійність, що підтверджує актуальність як обраної тематики, так і отриманих у роботі результатів.

2. Зв'язок дисертації з науковими програмами, планами, темами

Дисертація виконувалася на базі наукових лабораторій кафедри фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника». Тематика роботи узгоджується із тематикою наукових досліджень кафедри та була складовою частиною кафедральної науково-дослідної роботи “Домінуючі точкові дефекти і механізми утворення твердих розчинів на основі сполук AIBVI і AIVBVI”(№ держ. реєстрації 0118U000171).

3. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і пропозицій здобувача

Дисертантка достатньо чітко сформулювала мету, завдання дослідження, виділила особистий внесок у розробку обраної проблематики, виважено підійшла до обґрунтування основних напрямів дослідження, наукових результатів та висновків. Кількість опрацьованих наукових джерел та їх структура свідчать про глибину проведеного дослідження. Отримані наукові результати порівнюються із результатами провідних світових наукових лабораторій ті для модельних базових матеріалів добре узгоджуються з ними. Ознайомлення з науковими положеннями та основними результатами дисертаційної роботи Мазур Т.М., дає змогу зауважити ґрунтовність проведеного аналізу та практичну спрямованість її результатів.

Достовірність отриманих результатів визначається надійністю взаємодоповнюючих сучасних експериментальних методик, використанням сучасних програмних засобів, відтворюваністю одержаних результатів, узгодженістю експериментальних результатів з теоретичними розрахунками та літературними даними. Результати досліджень апробовані на українських і міжнародних конференціях та опубліковані у фахових періодичних виданнях з обов'язковою процедурою рецензування.

Загальна оцінка роботи:

Дисертаційна робота Мазур Т.М. є завершеною науковою роботою, яка містить нові, науково-обґрунтовані результати цілеспрямованих, експериментальних і теоретичних досліджень. Вона складається із вступу, п'ятих розділів, висновків та списку використаних джерел із 235 найменувань, містить 85 рисунків, 17 таблиць та 1 додаток. Загальний обсяг роботи становить 203 сторінки.

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, описано об'єкт, предмет та методи досліджень, показано наукову новизну і практичне значення дисертаційної роботи, наведено дані про особистий внесок здобувача, а також відомості про апробацію роботи та публікації.

У **першому** розділі наведений огляд літературних джерел щодо сучасного стану розвитку досліджень напівпровідників на основі CdTe для фотоелектричного перетворення енергії та визначено основні напрямки таких досліджень, детально проаналізовано дані, присвячені особливостям p - T -х діаграм фазової рівноваги в системі Cd–Te, розглянуто кристалічну структуру, термодинамічні і фізико-хімічні властивості CdTe, проведено аналіз оптичних та енергетичних характеристик телуриду кадмію. Позитивне враження викликає аналіз, виконаний із використанням аналітичних можливостей наукометричної бази Scopus, як наукових досліджень, так і сучасних промислових зразків, що використовуються компаніями-виробниками у якості тонкоплівкових сонячних елементів.

У **другому** розділі визначено основні технологічні підходи, які використовуються у дисертаційному дослідженні, звернуто увагу на дослідження морфології поверхні та мікротвердості тонких плівок CdTe, описано методику формування наноструктурованих поверхневих шарів із водних розчинів методом легування та отримання шарів p -CdTe. Наведено детальний опис технологій одержання досліджуваного матеріалу, аналіз оптичних та спектральних методів дослідження, спектрів фотолюмінесценції, а також методів вимірювання електричних параметрів тонких плівок на основі телуриду кадмію.

У **третьому** розділі на основі використання квазіхімічних рівнянь визначено залежність рівноважної концентрації переважаючих власних атомних дефектів від парціального тиску пари кадмію та температури відпалу. Проаналізовано поведінку домінуючих власних точкових дефектів у плівках CdTe та їх експериментальне підтвердження методами фотолюмінесценції. Проведено дослідження оптичних та електричних властивостей тонких плівок CdTe, а також серію тестових вимірювань імпедансних зразків, досліджено фоточутливість плівок телуриду кадмію. Показано, що у результаті температурного відпалу плівок CdTe спостерігається достатньо інтенсивна фотолюмінесценція. Розглянуто перспективи застосування тонкоплівкових гетероструктур на основі телуриду кадмію в сонячній енергетиці.

Четвертий розділ присвячений аналізу дефектоутворення в телуриді кадмію внаслідок легування Li та Ca, а також легуванням киснем за допомогою термічних методів. Проведено дослідження діркової провідності тонких шарів телуриду кадмію з домішками Li та Ca, а також кристалохімічний аналіз CdTe, легованого Li та Ca, для якісного опису процесів дефектоутворення. Наведено результати досліджень електричних властивостей легованих кальцієм та літієм поверхневих шарів CdTe. Виявлено формування поверхнево-бар'єрних структур на базі підкладок CdTe:Li та CdTe:O.

У **п'ятому** розділі проаналізовано оптичні властивості підкладок халькогенідів кадмію (CdTe, CdSe і CdS) з поверхневою наноструктурою, розглянуто оптичні властивості CdTe, легованого Ca, Li, O₂, досліджено вплив

товщини плівки на параметри мікроструктури та оптичні сталі тонких плівок CdTe. Досліджені поверхнево-бар'єрні діоди на основі підкладок CdTe, CdTe:Li та CdTe:O, визначені їх основні параметри та фотоелектричні властивості, які вказують на перспективність їх використання в якості сонячних елементів.

Робота завершується **висновками**, в яких у стислій формі подані основні наукові та практичні результати, отримані у процесі дослідження, що дозволяє вважати роботу Мазур Т.М. самостійною і завершеною. Текст дисертації в основному забезпечує легкість і доступність сприйняття інформації.

4. Найвагоміші результати дослідження, їх наукова новизна та практичне значення

У дисертаційній роботі отримано низку **нових** науково-значимих результатів, які дозволили доповнити існуючі дані про структурні, електричні та оптичні характеристики тонких плівок на основі CdTe (бездомішковий CdTe та леговані CdTe:Li, CdTe:Ca, CdTe:O), зокрема, залежності концентрацій носіїв заряду та точкових дефектів від технологічних факторів осадження, коефіцієнти поглинання, пропускання та відбивання, оптичну ширину забороненої зони, фотоелектричні параметри (електропровідність, фотопровідність, фоточутливість, вольт-амперні та частотні характеристики). Зокрема:

- Запропоновано модель квазіхімічних реакцій дефектоутворення в тонких плівках на основі CdTe. 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_H . При $T_B < 900$ K зі збільшенням температури підкладки спостерігається інверсія провідності з n - на p -тип. Зміна парціального тиску пари кадмію P_{Cd} при постійних T_H 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 $[V_{Te}^+]$, $[V_{Te}^{2+}]$.

- Досліджено оптичні властивості підкладок CdTe, CdS, CdSe із поверхневою наноструктурою, сформованою методами термічного відпалу плівок на повітрі. За допомогою АСМ-досліджень 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.

- Запропоновано унікальну технологію легування поверхневих шарів об'ємного кристалу CdTe у водяних суспензіях $LiNO_3$ і $Ca(NO_3)_2$. Виявлено формування дифузійного p -шару на всіх поверхнях підкладки. Значення виміряної холлівської рухливості дірок складала $\mu_p \approx 50$ $cm^2/V \cdot s$. Отримано високі значення концентрації в межах $(5-50) \cdot 10^{15}$ cm^{-3} , зважаючи на аномально низьку (~ 400 K) температуру легування.

- Спостережувана зерниста структура поверхні зразків CdTe:O з латеральними розмірами зерен 10-50 нм, які можуть об'єднуватися у більші (100-500 нм), дозволила пояснити виникнення поверхнево-бар'єрних структур, густина струму короткого замикання для яких становить $\sim 25 \text{ мА/см}^2$, що суттєво вище, ніж для випадку еталонного CdTe (10 мА/см^2).

- В плівках CdTe, підданих відпалу, виявлена інтенсивна фотолюмінесценція, яка не спостерігається у для вихідних зразках. Поява інтенсивної люмінесценції після термообробки пояснена істотним зменшенням ролі безвипромінювальних процесів за участю поверхневих дефектів, що важливо для отримання різного роду детекторів.

- Показано, що у полікристалічних плівках CdTe фотопровідність визначається, в основному, процесами на межах зерен та, відповідно, залежить від вибору матеріалу підкладки. Зокрема, для плівок, отриманих на полірованих скляних підкладках, фоточутливість суттєво вища, ніж для плівок, осаджених на свіжоприготовані кристалічні підкладки (111) слюди-мусковіт, і зростає зі зменшенням товщини плівки. Це обумовлено зростанням питомого внеску меж зерен при зменшенні розміру кристалітів. Показано, що структуровані поверхні не тільки покращують фоточутливість фотодетекторів, але й розширюють спектральний діапазон їх фоточутливості у межах $h\omega < E_g$.

Отримані у процесі виконання дисертаційної роботи результати мають і важливе **практичне значення**. Зокрема, можна виділити наступні:

- Отримані результати можуть бути використані для оптимізації технології виготовлення плівок на основі CdTe, яка дозволяє впливати на підсистему дефектів та одержувати матеріали з прогнозованими значеннями електричних та оптичних характеристик.

- Розроблено технологію, яка дає можливість формувати приповерхневий шар телуриду кадмію *p*-типу провідності, який характеризується суттєво нижчими значеннями питомого опору, у порівнянні із базовим CdTe.

- Запропоновано методику відпалу плівок CdTe в атмосфері кисню з метою формування наноструктурованого приповерхневого шару та зафіксовано інтенсивну фотолюмінесценцію для таких зразків. Сформовані поверхнево-бар'єрні діоди CdTe:O, ефективність фотоперетворення яких складає 13%.

5. Значимість результатів дослідження для науки та практики та повнота їх висвітлення в опублікованих працях

Основні результати доповідалися на багатьох конференціях різного рівня. Публікації дисертантки (37 публікацій, у тому числі, 1 патент, 11 статей, опублікованих у фахових та закордонних наукових журналах, серед яких 8 статей у виданнях, включених до міжнародних науко метричних баз Scopus, Wos, матеріалах 25 міжнародних та українських конференцій, з яких 3 індексуються в науко метричних базах Scopus та/або Wos) повністю відображають суть виконаних досліджень та представлених в дисертації експериментальних і теоретичних результатів.

Обсяг друкованих праць і їх кількість відповідають вимогам МОН України щодо публікацій основного змісту дисертації на здобуття ступеня доктора філософії зі спеціальності 104 «Фізика та астрономія». Наведені публікації відображають основний зміст дисертації і отримані автором наукові результати.

6. Відповідність дисертації встановленим вимогам

За структурою, обсягом та оформленням дисертація відповідає вимогам, встановленим МОН України. Повний обсяг дисертації складає 203 сторінки, список використаних джерел налічує 235 найменувань. Робота містить 85 рисунків, 17 таблиць та 1 додаток.

Результати, які наведені у дисертаційній роботі є новими і оригінальними та не містять запозичень з наукових робіт інших авторів. Дисертаційне дослідження повною мірою відповідає вимогам академічної доброчесності.

7. Дискусійні положення щодо змісту дисертації

Поряд з позитивною оцінкою дисертації в ній містяться окремі дискусійні положення та недоліки. Зокрема:

- У дисертаційній роботі частину досліджуваних матеріалів, зокрема, бездомішкові плівки CdTe, отримували вакуумними методами, а інші матеріали (леговані елементами Li, Ca та O₂ шари CdTe) отримували спеціальним методом легування поверхневого шару. Однак, в тексті дисертації окремо не виділено, чи є відмінності в системі дефектів для обох випадків.
- Відомо, що телурид кадмію кристалізується в структурі цинкової обманки кубічного (сфалерит) або гексагонального (в'юрцит) типу. Однак, в роботі при моделюванні дефектної структури CdTe з використанням квазіхімічних реакцій, зовсім не згадується про можливість кристалізації цього матеріалу в структурі в'юрциту, а це суттєвим чином може впливати на результати.
- Для плівок телуриду кадмію, легованих кальцієм та літієм, вперше отримано інтенсивну крайову люмінесценцію, ефективність якої при кімнатній температурі складає 8-10% для (CdTe:Ca) і 12% для (CdTe:Li). Для CdTe, легованого киснем, ця величина чомусь не наведена. Однак, в роботі не наведено значення цього параметру для інших матеріалів, що вже застосовуються на практиці, які б дозволили оцінити досягнутий результат.
- Деякі пункти дисертації починаються із значної частини оглядового матеріалу (наприклад, п.п. 3.1, 3.4.3, 4.3, 4.5, 5.4). Такі оглядові частини було б доцільно подати у першому розділі, який є оглядовим.
- У тексті дисертації поряд з одиницями міжнародної системи зустрічаються інші одиниці фізичних величин (наприклад ангстрем, °C, бар та інші), підписи на багатьох рисунках зроблені англійською мовою.
- Існує певна незручність сприйняття матеріалу, яка стосується позначення фізичних величин. Так, символом η в розділі 5 позначено як квантову ефективність люмінесценції, так і ефективність сонячного елемента (ефективність фотоперетворення).

- У дисертаційній роботі зустрічаються некоректні терміни (наприклад, «випарник»), певні текстові огріхи, сленги (наприклад, у п. 4.3 згадується «таблиця Менделєєва» замість «Періодичної системи хімічних елементів Менделєєва»), аббревіатура буває як українською мовою (ФЛ, ОП с. 83; ВТД, с. 84; ІВД, с. 151 та ін.), так і латиницею (ІО, с. 150).

Однак, вказані дискусійні положення та недоліки не мають принципового характеру та не зменшують загальної позитивної оцінки виконаного дослідження, його теоретичного та практичного значення.

8. Загальний висновок

Дисертація Мазур Тетяни Михайлівни «Дефектна підсистема, оптичні та електричні властивості бездомішкових і легованих плівок кадмій телуриду» є самостійним і завершеним науковим дослідженням. Дисертанткою отримані нові науково обґрунтовані експериментальні, теоретичні та практично значимі результати та зроблені відповідні висновки, що дозволяють стверджувати про вирішення авторкою поставлених у роботі наукових завдань.

Обсяг і зміст дисертаційної роботи та висвітлені в ній результати дослідження відповідають спеціальності 104 «Фізика та астрономія» та вимогам «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України №167 від 6 березня 2019 р., а її авторка – Мазур Тетяна Михайлівна – заслуговує присудження ступеня доктора філософії у галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Офіційний опонент:

Завідувач Ужгородської лабораторією
матеріалів оптоелектроніки та фотоніки
Інституту проблем реєстрації
інформації ПАН України
доктор фіз.-мат. наук, професор

Рубіш Василь Михайлович

Український національний
Василь Стефанюк
03.04-30/10/19
30 04 2020