

Голові разової спеціалізованої
вченої ради ДФ 20 051.139
Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника,
доктору фізико-математичних наук,
професору Салію Ярославу Петровичу

ВІДГУК

кандидата фізико-математичних наук, доцента,
доцента кафедри прикладної фізики та квантової електроніки
ДВНЗ «Ужгородський національний університет».

Попа Михайла Михайловича

на дисертацію **Вакалюк Іванни Володимирівни**

«Структурні та оптичні властивості бінарних та легованих тонких плівок на основі CdTe, CdS, отриманих методом фізичного осадження у вакуумі»,
подану на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 104 Фізика та астрономія

Актуальність теми дослідження.

Дисертаційна робота Вакалюк Іванни Володимирівни «Структурні та оптичні властивості бінарних та легованих тонких плівок на основі CdTe, CdS, отриманих методом фізичного осадження у вакуумі» присвячена актуальній науково-прикладній проблемі, яка стосується розвитку фотоелектричного напівпровідникового матеріалознавства. Сьогодні розвиток альтернативної енергетики, зокрема сонячної, є стратегічно важливим як у світі, так і в Україні. Тонкоплівкові сонячні елементи на основі телуриду кадмію CdTe та сульфїду кадмію CdS вважаються перспективними завдяки низці переваг (менша матеріалоємність, технологічність, потенційно низька собівартість) та вже демонструють високі коефіцієнти ефективності перетворення енергії. Однак, покращення характеристик таких фотоелектричних перетворювачів вимагає поглибленого розуміння впливу технологічних параметрів виготовлення плівок,

легування та властивостей міжшарових інтерфейсів на структурні й оптичні властивості матеріалів. В цьому контексті тема дисертації є своєчасною і важливою, оскільки спрямована на підвищення ефективності тонкоплівкових сонячних елементів шляхом оптимізації складу, структури та технології осадження напівпровідникових плівок CdTe/CdS. Отримані результати мають значення як для фундаментальної науки (дослідження процесів дифузії, дефектної структури та оптичних властивостей напівпровідників II–VI), так і для прикладних розробок у галузі фотоелектроніки та відновлюваної енергетики.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась на базі наукових лабораторій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Тематика роботи узгоджується з науковими дослідженнями кафедри, спрямованими на вивчення фізичних процесів і технологій отримання напівпровідникових тонких плівок. У роботі розглянуто технологічні методи осадження плівок, а також методи аналізу морфології поверхні та структурних характеристик досліджуваних матеріалів. Робота є складовою частиною кафедральної науково-дослідної теми «Дефекти структури та фізико-хімічні властивості новітніх напівпровідникових матеріалів для застосувань у медицині та енергетиці» (номер державної реєстрації 0122U201231). Наукове керівництво здійснює кандидат фізико-математичних наук, професор Никируй Л. І.

Аналіз змісту дисертації.

Дисертація викладена на 182 сторінках і містить вступ, чотири розділи основного змісту, висновки, список використаних джерел та додатки. Ілюстративний матеріал включає таблиці, графіки та мікрофотографії. Список літератури налічує понад 150 джерел, що свідчить про ґрунтовне опрацювання авторки стану питання.

Перший розділ носить оглядово-аналітичний характер. У ньому наведено сучасний стан розвитку альтернативної енергетики, зокрема проаналізовано тенденції і перспективи впровадження сонячних фотоелектричних технологій в Україні та світі. Розглянуто основні властивості напівпровідникових сполук

групи II–VI (зокрема CdTe та CdS): їхню кристалічну структуру, електрофізичні та оптичні характеристики, розуміння яких є важливим для застосування у фотоелектриці. Окрему увагу приділено легуванню телуриду кадмію та ролі поверхневих явищ і гетеропереходів у формуванні фотоелектричних параметрів тонких плівок CdTe/CdS. Таким чином, перший розділ формує теоретичне підґрунтя дослідження, обґрунтовуючи вибір матеріалів і підходів.

Другий розділ присвячено методологічним засадам і експериментальним методам дослідження. Описано технологію отримання вихідних матеріалів та тонких плівок: наведено діаграми стану системи Cd–Te, обговорено синтез стехіометричного CdTe та методи його легування донорними домішками (зокрема індієм). Детально розглянуто процес фізичного осадження плівок у вакуумі та особливості формування гетероструктури CdS/CdTe. Наведено комплекс використаних методів характеристизації: профілометричні вимірювання товщини плівок, дослідження мікротвердості та мікроструктури поверхні, методи аналізу хімічного складу (енергодисперсійна X-променева спектроскопія, X-променева фотоелектронна спектроскопія) та структурної досконалості (оптична та електронна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія). Також описано методики визначення оптичних параметрів – вимірювання спектрів пропускання/поглинання, розрахунок показника заломлення і ширини забороненої зони за моделлю Сванепола. Представлено програмне середовище SCAPS, у якому виконано комп'ютерне моделювання фотоелектричних характеристик тонкоплівкових сонячних елементів. Таким чином, другий розділ детально висвітлює експериментальні та теоретичні методи, застосовані авторкою для отримання і аналізу результатів.

Третій розділ містить результати власних експериментальних досліджень структури та морфології отриманих плівок CdS, CdTe і CdTe:In, а також властивостей гетероструктури на їх основі. Авторкою проаналізовано процес зародження і росту плівок при вакуумному напиленні та визначено оптимальні технологічні умови для отримання однорідних покриттів. Зокрема, експериментально показано, що за вибраних режимів осадження тонкі плівки вирізняються рівномірною гладкою поверхнею без виражених структурних

дефектів. X-променевий та спектральний аналіз підтвердив близькість хімічного складів отриманих плівок CdTe і CdS до стехіометричного. Досліджено морфологію поверхні: зі збільшенням товщини (тривалості напылення) структури включення типу «острівців» на поверхні поступово зникають, і плівка набуває суцільного характеру, що є позитивним фактором для електрофізичних властивостей. Особливу увагу приділено гетеросистемі CdTe/CdS: встановлено, що в процесі конденсації шарів відбувається взаємна дифузія компонентів на межі розділу. Як результат, сформувався проміжний шар твердого розчину $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ (зокрема, фаза Cd_5TeS_4), присутність якого впливає на параметри гетеропереходу. Також виявлено дифузію міді з контактного шару в об'єм CdTe, внаслідок чого на границі утворюється шар Cu_2Te . У розділі наведено аналіз структурних змін плівок при легуванні індієм: показано утворення в CdTe:In вакансій кадмію та вторинних фаз, що може впливати на оптичні та електричні властивості матеріалу. Таким чином, у розділі узагальнено результати структурно-морфологічних досліджень і виявлено ключові фізико-хімічні явища (взаємодифузія, утворення проміжних шарів, дефектна структура), які виникають при формуванні тонкоплівкової гетеросистеми.

Четвертий розділ присвячений вивченню оптичних та фотоелектричних характеристик досліджуваних матеріалів і структур. Наведено спектри оптичного пропускання та відбивання тонких плівок CdS, CdTe та легованого CdTe:In різної товщини, осаджених на скляні підкладки. Аналіз спектральних даних дозволив визначити основні оптичні параметри плівок: показник заломлення, коефіцієнт поглинання, ширину забороненої зони. Використовуючи метод Сванеполья, авторка розрахувала оптичні константи для плівок CdTe:In і показала, що внесення домішки In підвищує оптичну прозорість шару у видимому діапазоні. Для плівок CdS, отриманих за оптимальних умов, досягнуто високого коефіцієнта пропускання світла (близько 80–90% у видимій області), що підтверджує їх придатність як віконного шару. У цьому ж розділі досліджено спектральні характеристики самої гетероструктури CdS/CdTe, зокрема вплив на оптичне поглинання наявності проміжного перехідного шару $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$. Завершальна частина розділу присвячена результатам комп'ютерного

модельовання фотоелектричних параметрів структури n-CdS/p-CdTe за допомогою програмного середовища SCAPS. В модель закладені експериментально отримані параметри плівок (товщина шарів, оптичні константи, наявність проміжного шару тощо). За результатами симуляції визначено оптимальні параметри структури, що забезпечують максимальне значення коефіцієнта корисної дії – зокрема, розрахункова ефективність перетворення сонячної енергії досягла ~23%. Таким чином, у розділі узагальнено оптико-фізичні властивості матеріалів та продемонстровано, як керування технологічними умовами впливає на кінцеві фотоелектричні показники гетеропереходу.

У висновках стисло підсумовано основні наукові результати, які повністю відповідають поставленим у вступі завданням.

Наукова новизна

У дисертації отримано нові наукові результати, які свідчать про суттєвий внесок авторки в досліджувану проблему. Найважливіші положення, що відображають наукову новизну роботи:

Проаналізовано дифузійні процеси в тонкоплівковій гетероструктурі CdS/CdTe при вакуумному осадженні. Зокрема, встановлено, що дифузія міді з контактного шару в кристалічну ґратку CdTe призводить до утворення інтерфейсного шару сполуки Cu_2Te , яка характеризується високою рухливістю носіїв заряду і може покращувати електричний контакт.

Доведено утворення перехідного шару $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ внаслідок взаємної дифузії компонентів на межі розділу CdS/CdTe. Зокрема, ідентифіковано фазу Cd_5TeS_4 у приповерхневому шарі, наявність якої суттєво покращує структурні та фотоелектричні параметри гетеропереходу (зменшує кількість рекомбінаційних дефектів на межі, сприяє кращому узгодженню кристалічних ґраток).

Вперше розраховано оптичні константи легованих плівок CdTe:In методом Сванеполья. Визначено показник заломлення $n(\lambda)$ та коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$ для тонких плівок телуриду кадмію, легованого індієм, на основі аналізу спектрів пропускання/відбивання. Отримані значення показали добру відповідність з

експериментальними даними і можуть використовуватися для подальшого моделювання приладових структур.

Обґрунтовано оптимальні технологічні режими отримання прозорих тонких плівок CdS. Експериментально підібрано умови вакуумного осадження, за яких плівки CdS мають високий коефіцієнт оптичного пропускання у видимому та ближньому ІЧ-діапазоні ($\approx 70\text{--}95\%$). Мінімальне поглинання досягається при довжинах хвиль >500 нм, що підтверджує придатність таких плівок як віконного шару в фотоелементах.

Встановлено ефект легування CdTe індієм на структуру та оптичні властивості матеріалу. Показано, що введення домішки In в телурид кадмію призводить до утворення у кристалі ґратці дефектів: вакансій кадмію (еквівалентних формуванню вторинної фази CdTe–In₂Te₃). Це, своєю чергою, суттєво підвищує оптичну прозорість плівок CdTe:In – середній коефіцієнт пропускання легованого шару досягає $\sim 93\%$ у видимому спектрі, що значно вище, ніж у нелегованих плівках.

Вперше виконано комплексне моделювання гетероструктури n-CdS/p-CdTe з урахуванням дифузійно сформованих проміжних шарів. За допомогою SCAPS-симуляції проаналізовано роботу тонкоплівкового сонячного елемента, де враховано реальні фізичні процеси на межі розділу шарів. Моделювання показало, що наявність інтерфейсного прошарку типу Cd₅TeS₄ може підвищити теоретичний ККД елемента до $\sim 23\%$ (проти $\sim 20\%$ для ідеалізованої структури без дифузії), за інших оптимальних параметрів.

Проаналізовано вплив параметрів проміжного шару на ефективність приладу. Показано, що варіювання товщини перехідного інтерфейсного шару та його ширини забороненої зони (через зміну умов осадження) дозволяє керувати фотоелектричною ефективністю гетеросистеми. Збільшення товщини проміжного шару з відповідним зменшенням його ширини забороненої зони, як правило, сприяє зростанню поглинання світла в цьому шарі, однак надмірна товщина може створювати додаткові втрати – визначено оптимальний баланс цих параметрів.

Визначено оптимальні товщини шарів фотоелектричного перетворювача CdTe/CdS. На основі результатів моделювання встановлено, що для досягнення максимального ККД доцільно формувати фронтальний контактний шар товщиною порядку 150 нм, тонкий буферний шар CdS товщиною ~50 нм та основний поглинальний шар CdTe товщиною ~3–5 мкм. Такі параметри забезпечують найкращий компроміс між поглинанням світла та електричними втратами в елементі.

Практичне значення

Отримані в дисертації результати мають прикладне значення для галузі тонкоплівкової сонячної фотоелектрики та суміжних напрямів електроніки. По-перше, авторкою теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено вплив технологічних факторів осадження на характеристики фотоперетворювача. Зокрема, результати моделювання в середовищі SCAPS дозволили визначити конкретні оптимальні параметри виготовлення багатошарової структури (товщини емітера, буферного і поглинального шарів, режим легування тощо) для досягнення максимальної ефективності. Це дає чіткі рекомендації щодо технологічних режимів напilenня шарів CdS/CdTe. По-друге, встановлені у роботі закономірності (наприклад, утворення перехідного шару Cd_5TeS_4 на межі поділу) відкривають можливості цілеспрямованого керування властивостями гетероструктури через контроль температурно-часових параметрів осадження та наступної обробки. Таким чином можна поліпшувати параметри приладу (зменшувати рекомбінаційні втрати, оптимізувати спектральну чутливість) без істотного ускладнення технології. По-третє, напрацьовані підходи до легування телуриду кадмію індієм та підбору умов отримання прозорих плівок CdS мають прикладну цінність для виготовлення високоефективних фотоперетворювачів. Плівки CdTe:In із підвищеною прозорістю можуть бути використані в багатошарових сонячних елементах або фотодетекторах, де важливе значення має пропускання випромінювання в певному діапазоні. По-четверте, матеріали і технології, розроблені в дисертації, становлять інтерес не лише для сонячної енергетики, але

й для інших галузей: вони можуть бути застосовані при створенні тонкоплівкових оптоелектронних приладів (фотоелементів, сенсорів випромінювання, тонкоплівкових транзисторів тощо), в електроніці та напівпровідниковому матеріалознавстві. Зокрема, знання про дифузійні процеси на межі розділу та методи керування дефектною структурою можуть бути корисними при розробці інших гетероперехідних структур II–VI чи складніших сполук на їх основі. Отримані результати впроваджено в навчальний процес: елементи дослідження використано у викладанні дисциплін «Основи фотоелектрики» та «Наноматеріали і нанотехнології» на фізико-технічному факультеті Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, що сприяє підготовці фахівців у сфері сучасної матеріалознавчої та енергетичної науки.

Відсутність порушення академічної доброчесності. За результатами перевірки дисертаційної роботи та публікацій не виявлено ознак академічного плагіату, елементів фабрикації та фальсифікації. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело. У дисертаційній роботі відсутні порушення академічної доброчесності.

Відповідність дисертації профілю спеціалізованої вченої ради.

За змістом дисертація Вакалюк Іванни Володимирівни «Структурні та оптичні властивості бінарних та легованих тонких плівок на основі CdTe, CdS, отриманих методом фізичного осадження у вакуумі» представлена на здобуття ступеня доктора філософії повністю відповідає спеціальності 104 Фізика та астрономія.

Загальна оцінка дисертаційної роботи є позитивною, проте робота, містить низку недоліків, уникнення яких значно б покращило загальне враження. По тексту роботи досить важко зорієнтуватись в переліку досліджуваних матеріалах. Для прикладу на стор. 100 у таблиці 3.3 наведено технологічні параметри тонких плівок CdTe та представлено їх нумерацію відповідно до товщини (1-5), а на стор. 104, 105 представлено серію EDS спектрів для тонких плівок CdTe з іншою нумерацією (41, 45), яка згадується на стор. 114 в табл.3.5.

На деяких рисунках (для прикладу рис. 3.7) не зазначено номера досліджуваної плівки.

Графічний матеріалів цілomu виконаний якісно, однак було б доцільно витримати однаковий стиль, розміри шрифтів та мову у підписах на графіках. Не завжди рисунок слідує безпосередньо за посиланням на нього в тексті, що утруднює читання. На деяких рисунках підписи відображені на наступній сторінці (для прикладу рис. 3.7, 3.12, 3.15).

При описі оптичних властивостей доцільно було б показати у вигляді таблиці або графічної залежності композиційні залежності показника заломлення та оптичної ширини забороненої зони, можливо із зазначенням параметрів для різної товщини досліджуваних плівок.

Для дослідження дисперсії показника заломлення доцільніше було б використати спектральну еліпсометрію, тому що методика Таука, яка використовує спектри пропускання, є досить чутливою до товщини досліджуваних плівок, прозорості плівок та підкладки. Причому відомо, що статичне значення показника заломлення залежить від товщини плівки, особливо в діапазоні 0.2-1.5 мкм. Так як визначення значення оптичної ширини E_g потребує використання значення показника заломлення (для визначення спектральної залежності коефіцієнт поглинання), доцільніше було б використовувати статичне значення показника заломлення плівок.

Хотілося б щоб для гетероструктури типу CdTe/CdS також було зроблено детальний аналіз оптичних та фотоелектричних властивостей.

Зроблені зауваження стосуються тексту та оформлення роботи а деякі в якості рекомендацій і не знижують цінності наукових результатів, отриманих при її виконанні.

Висновок.

Дисертаційна робота І. В. Вакалюк є завершеним самостійним дослідженням, що розв'язує актуальне науково-практичне завдання – підвищення ефективності тонкоплівкових сонячних елементів на основі CdTe/CdS шляхом оптимізації технології їх створення та вивчення властивостей утворюваних матеріалів. Зміст дисертації логічно структурований, обсяг і

послідовність викладу матеріалу повністю відповідають поставленій меті та завданням дослідження. У висновках роботи чітко сформульовано основні досягнення, які корелюють з розглянутими у вступі цілями. Результати дисертації достовірні та достатньо обґрунтовані: вони підтверджуються як експериментальними даними (фізичними вимірюваннями властивостей плівок, мікроскопічним та спектральним аналізом), так і теоретичним моделюванням. Основні результати дослідження достатньо висвітлені у наукових працях.

Робота повністю відповідає вимогам наказу Міністерства освіти і науки України № 40 від 12.01.2017 р. (зі змінами) «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 44 від 12 січня 2022 р. (зі змінами), а її авторка, Вакалюк І.В., заслуговує присудження ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 Фізика та астрономія.

Офіційний опонент:

кандидат фізико-математичних наук, доцент,
доцент кафедри прикладної фізики
та квантової електроніки ДВНЗ «Ужгородський
національний університет»

Михайло ПОП