

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Сльотова Олексія Михайловича** на тему: **«Розроблення світловиромінювачів та фотодетекторів на основі гетерошарів II-VI сполук»**, представленої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.01 – твердотільна електроніка

1.Актуальність дисертаційного дослідження.

Дисертація охоплює широке коло важливих проблем приладобудування. Перш за все, розробка технології і встановлення режимів отримання гетерошарів (ГШ). Актуальним є отримання високоякісних ГШ нетипової модифікації кристалічної ґратки, оскільки використовувані технологічні процеси епітаксії, іонної імплантації тощо не забезпечують тривалої стабільності властивостей виготовлених на їх основі фотоприймачів і джерел випромінювання.

Зазначені особливості II-VI сполук обумовлені впливом неузгодженості параметрів кристалічної ґратки підкладок і осаджуваної речовини. До того ж, розбіжність їх коефіцієнтів термічного розширення спричиняє напруження і деформацію структури. Характерними особливостями зазначених матеріалів є погано контрольоване утворення власних точкових дефектів кристалічної ґратки, що впливає на стехіометрію, а відповідно і стабільність властивостей. Схильність до самокомпенсації регламентує інверсію типу провідності.

Разом з тим, використання широкозонних II-VI сполук є важливим фактором вирішення проблеми виготовлення приладів електроніки, а особливо джерел інтенсивного випромінювання і фотоприймачів. В них особливе значення мають ефективності відповідних процесів генерації і рекомбінації носіїв заряду, які багато в чому визначаються їх прямозонністю. Велика ширина забороненої зони сульфоселенідів цинку і кадмію є важливою передумовою опанування короткохвильового діапазону. Відповідно важливим завданням постає пошук технологічних процесів отримання гетерошарів з стабільними і повторюваними властивостями при варіації температурних режимів експлуатації. У приладах важливим є створення енергетичних бар'єрів, що зумовлює необхідність пошуку відповідного типу легуючих домішок. Вони мають не тільки визначати тип провідності, а в такий спосіб можливості створення приладів, а, головне, сприяти процесам, що зменшують дефектність матеріалів і покращують їх властивості. Відповідно важливим постає добір методів контролю властивостей, дослідження механізмів процесів їх

формування і можливостей їх зміни. Також необхідним є визначення головних параметрів матеріалів, які багато в чому зумовлюють можливості використання.

Зазначені фактори визначають актуальність проблеми розробки технології отримання і легування гетерошарів II-VI сполук та визначення конструкційно технічних можливостей створення на їх основі фотоприймачів і джерел високоефективного випромінювання.

2. Достовірність та обґрунтованість наукових результатів, отриманих у дисертаційній роботі, ґрунтується на:

- використанні широко відомих технологічних процесів при розробці методики проведення і вирощування гетерошарів II-VI сполук;
- визначених і повторюваних режимах легування базових матеріалів та їх відповідності термодинамічним умовам отримання стабільних властивостей виготовлених джерел випромінювання і фотодетекторів;
- аналітичному обґрунтуванні отриманих властивостей та їх співставленні з результатами теоретичних досліджень, що проводяться відповідно до механізмів формування випромінювання і фоточутливості;
- проведенні детального обґрунтування методів вирощування гетерошарів та комплексних досліджень властивостей з використанням не руйнуючих оптичних методів та підвищенні їх чутливості і точності шляхом розроблення та проведення вимірювань за методами модуляційної спектроскопії, зокрема λ -модуляції;
- обґрунтованому співставленні отриманих нових результатів з можливими теоретичними моделями, з додатково отриманими приладами і співставленням їх властивостей і параметрів з відомими загальноприйнятими результатами.

Отримані нові відомості викладені у логічній послідовності, доповнюються визначеними характеристиками, параметрами і властивостями для широко використовуваних приладів і в такий спосіб доводять достовірність отриманих результатів, які аналізуються і зіставляються з теоретичними моделями і технічними розробками.

3. Наукові положення, розроблені особисто дисертантом

Отримані особисто автором наукові результати сформульовані ним у пункті “наукова новизна”, є новими і вперше отримані та описані Сльотовим О.М. із співавторами. Розглянуті існуючі методики отримання

шарів II-VI сполук, аргументовано і вперше систематизовано ізотермічний метод вирощування гетерошарів, розроблено і апробовані режими отримання та визначені умови легування ізовалентними та рідкоземельними елементами для отримання приладів з відповідними властивостями, розроблено методику комплексних досліджень за допомогою оптичних методів властивостей матеріалів і отриманих випромінюючих і фоточутливих приладів. Проведені вимірювання, узагальнені їх результати і підготовлені матеріали публікацій у наукових журналах, на конференціях та авторських свідоцтвах. Проведено комп'ютерне моделювання результатів експериментів та визначено за ними робочі параметри і характеристики виготовлених приладів.

До найважливіших результатів дисертаційної роботи можна віднести наступні:

- запропонована методика та визначені режими повторюваного отримання гетерошарів і гетероструктур типової, а особливо нетипової модифікацій з стабільними властивостями α -ZnSe, α -Zns, β - Cdse, β - CdS, α -ZnSe_xS_{1-x};
- визначені режими отримання світловипромінюючих приладів з високою квантовою ефективністю $\eta=10-12\%$, встановлено їх конструкційні особливості та визначені властивості і можливість використання при високих температурах 300-550K і радіаційного випромінювання потоком електронів з густиною $D=7,5 \cdot 10^{15}$ електрон/см² з енергією $\sim 2,5$ MeV;
- отримані варіацією технологічних умов виготовлення прилади з випромінюванням у фіолетовій ($\Delta\lambda=0,42-0,455$ мкм), синій ($\Delta\lambda=0,46-0,496$ мкм) і зеленій ($\Delta\lambda=0,505-0,550$ мкм) спектральних областях з високою чистотою кольору 92-98%;
- отримано джерела випромінювання і детектори фоточутливості на анізотропних гексагональних шарах.

4. Повнота опублікування основних результатів дисертації

Новизна та актуальність роботи підтверджуються 77 друкованими працями з них 27 статей у наукових журналах та збірниках наукових праць, що включені до Переліку наукових фахових видань України; 13 статей у провідних закордонних журналах; 42 тез та матеріалів доповідей на конференціях.

Результати досліджень опубліковані у наступних головних рейтингових виданнях: “Physics and Chemistry of Solid State”, “Materials Today: Proceedings”, “Journal IAPGOS”, “Telecommunication and Radio Engineering”, “Сенсорна електроніка і мікросистемні технології”, “Journal of Nano- and Electronic

Physics”, “Технология и конструирование в электронной аппаратуре”, “Proceeding of SPIE”, “Semiconductors”, “Applied optics”, “Вісник Національного університету "Львівська політехніка"”, “Eastern-European Journal Of Enterprise Technologies”, “Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics”, “Acta Physica Polonica A.”, “Ukr. J. Phys. Opt.”.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків та списку використаних джерел. Дисертація викладена на 290 сторінках друкованого тексту, містить 90 рисунків, 13 таблиць, 1 додаток та 265 бібліографічних найменувань.

5. Цінність одержаних результатів для науки і практики.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше:

1. Показано, що легування ізовалентними домішками Mg і Ca та рідкоземельним елементом Yb широкозонних II-VI сполук обумовлює отримання поверхневих шарів з високим квантовим виходом випромінювання $\eta=10-12\%$ у крайовій області та фотодетекторів, область високої фоточутливості визначається властивостями легованих матеріалів.
2. Встановлено, що гетерошари халькогенідів цинку і кадмію типової і нетипової модифікацій з стабільними випромінювальними і фотоелектричними властивостями можливо отримати відпалом у парі ізовалентних елементів. Легування шарів отриманих II-VI сполук залишковими ізоелектронними атомами катіонної чи катіонної піграток підкладки зумовлює формування ефективних процесів генерації і рекомбінації носіїв заряду у крайовій області внаслідок міжзонних переходів та анігіляції зв'язаних на ізовалентних домішках екситонів.
3. Доведено, що спектрами випромінювання приладів на основі гетерошарів нетипової гексагональної модифікації $\alpha\text{-ZnSe}$, $\alpha\text{-ZnS}$, $\alpha\text{-ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ можливо керувати через режими синтезу. Варіація температури відпалу у діапазоні 880-1040 K дозволяє отримувати $\alpha\text{-ZnSe}$ з спектрами випромінювання у фіолетовому, синьому та зеленому діапазонах з близькою інтенсивністю люмінесценції. Для гетерошарів кубічної модифікації $\beta\text{-CdSe}$ спектр випромінювання можливо варіювати через зміну природи підкладки з $\beta\text{-CdTe}$ ($\lambda_m=0,712$ мкм) на $\beta\text{-ZnSe}$ ($\lambda_m=0,62$ мкм). Випромінювачі на основі

β -CdS, отриманому на β -ZnS, описуються спектральним розподілом з $\lambda_m=0,457$ мкм, що відповідає короткохвильовій області.

4. Показано, що високоефективні джерела випромінювання з $\eta=7-8\%$ на ближню інфрачервону область $\Delta\lambda=0,75-0,85$ мкм з стабільними у часі властивостям можливо отримати при використанні гексагональних гетерошарів α -CdTe, вирощених ізовалентним заміщенням на α -CdSe. На отриманих гетерошарах можливе одержання fotocутливих поверхнево-бар'єрних структур, що характеризуються чутливістю у діапазоні $\Delta\lambda=0,42-0,86$ мкм.
5. Показана можливість отримання на анізотропних гетерошарах гексагонального α -ZnSe джерел і фотодетекторів поляризованого випромінювання, спектральний розподіл чутливості та випромінювальної здатності яких визначаються особливостями зонної структури і асиметричним розподілом по гратці власних точкових дефектів.
6. Встановлено можливість отримання світловипромінювачів і фотодетекторів на основі твердих розчинів заміщення $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $ZnSe_xS_{1-x}$, і $Cd_{1-x}Mg_xTe$. Показано для $Cd_{0,8}Mg_{0,2}Te$ можливість отримання fotocутливих р-п-переходів і зміною режимів дифузії ІВД задавати глибину їх залягання, що при узгодженні з величиною ОПЗ забезпечує збільшення fotocутливості в 4-5 разів без зміни її спектрального розподілу. Для джерел на основі легованих Mg $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ отримуються випромінювачі з $\eta=15-18\%$ в короткохвильовій області $\lambda_m=0,445$ мкм. На основі α -ZnS_{0,45}Se_{0,55} отримано джерела з $\eta=5-6\%$ для випромінювання в ближній ультрафіолетовій області з $\lambda_m=0,37$ мкм.
7. Показана можливість отримання ефективних фотодіодів з р-п-переходом при легуванні β -CdTe і β -ZnSe ІВД Са за методом хімічної обробки у водному розчині CaNO₃. Розроблено методику і визначено глибину залягання енергетичного бар'єру за співставленням визначеної спектральної залежності фотоструму з розрахунками для поверхнево-бар'єрних структур. Висока fotocутливість обумовлена малою глибиною залягання бар'єру, розрахованою з урахуванням дрейфової і дифузійної компонентів фотоструму та параметрів і характеристик генераційно-рекомбінаційних процесів.
8. Отримано джерела випромінювання з $\lambda_m=0,382$ мкм з спектром, що охоплює ультрафіолетову область з $\lambda=0,33$ мкм і ефективністю $\eta=15-18\%$, на ГШ α -ZnSe з наноструктурованою поверхнею. Півширина спектра визначається квантово-розмірними ефектами на модифікованій поверхні.

Практична цінність дисертаційної роботи має декілька аспектів, що полягають у наступному:

- розроблені оптимальні режими ізотермічного відпалу широкозонних халькогенідів цинку і кадмію у парах ізовалентних елементів II і VI груп періодичної системи. Отримані ГШ кубічної і гексагональної нестабільних модифікацій типової та нетипової структури з високою квантовою ефективністю $\eta=10-15\%$ випромінювання у крайовій області, яка охоплює широкий оптичний діапазон від ближнього інфрачервоного до ультрафіолетового відповідно до ширини забороненої зони E_g матеріалів.
- запропоновано метод дифузії і хімічної обробки для легування базових II-VI сполук для отримання високої інтенсивності крайового випромінювання, включаючи короткохвильову область;
- отримано фотодетектори і світловипромінювачі з слабкою температурною залежністю інтенсивності, стабільністю і часовою повторюваністю характеристик люмінесценції і фоточутливості та їх радіаційною стійкістю;
- розроблені режими і виготовлено поверхневі наноструктури на кристалах і гетеро шарах II-VI сполук, досліджено властивості виготовлених на їх основі світловипромінювачів і показані можливості використання ефективних джерел з $\eta \approx 20\%$ на основі α -ZnSe у ближній ультрафіолетовій області, включно 0,33 мкм;
- проведено подальше розроблення проблеми отримання фотодетекторів відпалом у парах ізовалентних елементів, отримано гетероструктури з виявляючою здатністю $10^{13} \text{ В}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{Гц}^{1/2}$ при 300К, показана можливість зміни максимуму чутливості зміною температури відпалу і параметрів підкладок, отримано ізовалентним заміщенням шари CdTe для підкладок сонячних елементів і виготовлено на гетерошарах фоточутливі p-n переходи та поверхнево-бар'єрні структури.

Таким чином, робота Сльотова О.М. є завершеним, повним і комплексним дослідженням важливих для науки і практики результатів. Вони викладені за чіткою структурою у відповідній до приладобудування специфіки з технічно грамотним, послідовним і логічним висвітленням отриманих результатів. Важливим є вирішення проблеми отримання гетерошарів широкозонних II-VI сполук типової і нетипової модифікацій, встановлення механізмів формування інтенсивного випромінювання та високою фоточутливості і виготовлення на їх основі джерел випромінювання і фотодетекторів з стійкими до впливу температури і радіації параметрами, характеристиками і властивостями.

Наукові положення, які сформульовані в роботі, повністю обґрунтовані. Вірогідність і новизна висновків і рекомендацій сприймаються без заперечень. Викладення результатів теоретичних та експериментальних досліджень, моделювання та фізичних експериментів відповідає вимогам до наукових публікацій. Зміст автореферату повністю відповідає тексту дисертації, а їх основні положення ідентичні.

Основні теоретичні положення роботи, висновки та рекомендації відображені в монографії автора, публікаціях в наукових журналах, доповідях на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях.

Оформлення дисертації в цілому відповідає вимогам п.п. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567.

Стиль викладу матеріалів досліджень, наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечує доступність їх сприйняття.

6. Оцінка змісту дисертації

Як і кожна наукова робота, розглянута дисертація не позбавлена певних недоліків. Серед них таким є наступні:

1. Важливим для практичного використання є отримання випромінювачів на гетерошарах ZnO. При їх легуванні ізовалентною домішкою Mg формується інтенсивне випромінювання внаслідок міжзонної рекомбінації вільних носіїв заряду. Проте при обговоренні впливу Mg на випромінювання гетерошарів на рис.3.5 не проводиться пояснення різниці інтенсивностей, які формуються за участю підзони, відщепленої під дією кристалічного поля. Не проводиться аналіз їх півширини. Важливою аргументацією структурності міжзонного випромінювання було б наведення графіка результатів досліджень λ -модульованого відбивання, за якими однозначно визначається зонна структура та її параметри Δ_{CR} і Δ_{SO} .

2. Актуальним питанням є істотне збільшення інтенсивності крайового випромінювання досліджуваних гетерошарів II-VI сполук внаслідок легування ізовалентними домішками. Особливо такий ефект проявляється у випадку CdTe, у якому явище самокомпенсації нейтралізує вплив домішок донорного та акцепторного типу. Ізовалентна домішка Mg сприяла принциповому збільшенню квантової ефективності до $\eta=10-12\%$, а проведені дослідження однозначно вказують на домінуючу роль міжзонної рекомбінації, рис.3.2.

Зважаючи на характер процесів при формуванні випромінювання і його істотну залежність від структурної досконалості матеріалу і наявності домішок було б доцільним коротко охарактеризувати їх у випадку наявності ізовалентної домішки. До того ж, бажано було б вказати першоджерело, за яким наводиться аналітичний вираз, що описує міжзонну випромінювальну рекомбінацію.

3. При аналізі результатів досліджень властивостей отриманих ізовалентним заміщенням гетерошарів кубічної модифікації селеніду цинку у п.3.2 проводиться співставлення процесів формування їх крайового випромінювання з люмінесценцією нелегованих кристалів β -ZnSe, зазначається домінуюча роль рекомбінації на донорно-акцепторних парах, утворених власними точковими дефектами. Проте не вказується саме якими власними точковими дефектами.

4. Важливим і актуальним є дослідження процесів формування наноструктурованої поверхні та її вплив на базові властивості. У відповідному розділі б наводяться і обговорюються важливі результати. Разом з тим, при розгляді оптичних процесів у плівках CdTe на рис. 6.9 було б доречним наведення на вставці графіків класичних процесів пропускання, які б істотно розширили сприйняття наведених диференціальних кривих пропускання і відбивання. Такого характеру дослідження наведені на рис. 4.6.

5. Заслуговує на увагу отримання гетерошарів II-VI сполук нетипової кристалічної модифікації. Серед них особливе значення мають гексагональні шари α -ZnSe. У п.3.3 наведено комплексний аналіз проведених структурних досліджень, особливостей та параметрів їх інтенсивного випромінювання. Тому було б доцільним вказати після констатації незмінності параметрів, характеристик і властивостей з часом саме інтервал часу, за яким проведено повторні дослідження. Хоча такі відомості наведені у подальшому їх попереднє представлення посприяли б сприйняттю інформації.

6. Важливим результатом проведених досліджень є виявлення можливостей і визначення технологічних умов, за якими можливо отримувати гетерошари твердих розчинів заміщення α -ZnS_xSe_{1-x} нетипової гексагональної модифікації. Вони характеризуються інтенсивним випромінюванням у крайовій області, у якому важливу роль відіграють міжзонні переходи вільних носіїв заряду. Проте, на рис. 3.15 не наведено складову смугу випромінювання внаслідок переходів за участю валентної підзони, відщепленої кристалічним полем $\Delta_{CR}=0,66$ еВ, як і у випадку α -ZnSe при $\Delta_{CR}=0,70$ еВ.

7. У дисертаційній роботі зустрічаються не досить вдалі стилістичні речення. Наприклад, на стор. 111 під рис. 3.13 вказано “прості центри”, хоча за наведеними властивостями це є асоціативні центри.

7. Висновки

Вважаю, що за актуальністю теми, ступеню обґрунтованості і достовірності результатів, наукової новизни і практичному значенню дисертаційна робота Сльотова Олексія Михайловича «Розроблення світловиромінювачів та фотодетекторів на основі гетерошарів II-VI сполук» є завершеною самостійною науковою працею, яка відповідає вимогам п.п. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 (із змінами, внесеними згідно з Постановою КМ № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015), а її автор Сльотов Олексій Михайлович заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю – 05.27.01 – твердотільна електроніка.

Офіційний опонент,
доктор технічних наук, професор,
академік Академії Метрології України,
завідувач кафедри радіотехніки
Вінницького національного
технічного університету



О. В. Осадчук

