

ВІДГУК

офіційного опонента д. т. н., проф., Когути Ігоря Тимофійовича на дисертацію Сльотова Олексія Михайловича «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.

Однією з важливих проблем твердотільної електроніки є розробка і виготовлення джерел випромінювання і фоточутливих структур на основі гетерошарів. Відповідно актуальним постає отримання відповідних матеріалів з наперед заданими властивостями. Серед них особлива увага приділяється формуванню потрібної топології енергетичних станів. Це зумовлює активний пошук нових принципів управління дефектною підсистемою, що дозволяє істотно змінювати властивості матеріалів, а відповідно і можливості їх практичного використання. Серед них особливе місце посідають II-VI сполуки, на основі яких виготовляють значну кількість різних за призначенням і принципом дії приладів електроніки.

Важливими для виготовлених приладів залишаються проблеми зменшення шумів, підвищення ефективності процесів генерації і рекомбінації у джерелах випромінювання і оптичних детекторах та збільшення температурної та радіаційної стійкості. Останнє вимагає вирішення задач по розробленню методів отримання матеріалів та їх легування відповідними домішками, що забезпечувало б стабільність процесів при використанні приладів.

Зазначимо, що незважаючи на значну кількість опублікованих робіт за вказаними проблемами обсяг інформації, яка дозволяє їх вирішити, є недостатнім. Широко використовувані для класичних III-V сполук та елементарних Si, і Ge технологічні процеси епітаксії та іонної імплантації з отримання тонких шарів мало придатні для II-VI матеріалів через неузгодженість параметрів кристалічних ґраток підкладок і шарів та їх коефіцієнтів термічного розширення. Характерним є необхідність відносно високих температур виготовлення досконалих плівок кубічної та гексагональної модифікацій з стабільними властивостями. Проте температура і перевищення критичної товщини шарів викликають фазові переходи структури типу сфалерит \leftrightarrow вюрцит. Проте стабільність нетипових модифікацій мають забезпечити матеріалам і приладам на їх основі принципово нові властивості. Введення існуючих домішок часто утруднює процеси варіації електропровідності, а відповідно й отримання енергетичних бар'єрів. Це зумовлено явищем самокомпенсації, яке зменшує вплив легуючих домішок

через утворення ними з власними точковими дефектами електрично неактивних комплексів.

Розглянуті особливості визначають актуальність результатів досліджень у дисертаційній роботі Сльотова О.М. технологій отримання високоефективного матеріалу при легуванні ізовалентними домішками, виготовлення гетерошарів нетипових модифікацій з стабільними і повторюваними у часі властивостями, отримання фотодетекторів і світловипромінювачів з високою квантовою ефективністю у крайовій області, характеристики і властивості яких є стійкими до дії високих температур і рівнів радіаційного опромінення.

2. Достовірність та обґрунтованість наукових результатів, отриманих в дисертаційній роботі, базуються на:

– узгодженості результатів досліджень оптичних, люмінесцентних і фотоелектричних властивостей та їх взаємній доповнюваністю і кореляцією з технологічними режимами виготовлення матеріалів і приладів на їх основі;

– використанням класичних технологічних процесів при розробці та реалізації методики легування ізовалентними домішками та процесу вирощування гетерошарів II-VI сполук;

– результатами узгодженості виявлених за диференціальними спектрами властивостей з особливостями процесів формування фотодіодів і світло випромінювачів;

– відмінній узгодженості експериментальних даних з теоретичними моделями, які розроблені автором або запозичені з літератури.

Сформульовані висновки висвітлені у логічній послідовності до змісту дисертаційної роботи. Вони ґрунтуються на великому обсязі експериментальних відтворюваних результатів та підтверджуються теоретично.

3. Наукові положення, розроблені особисто дисертантом

Всі положення і результати, сформульовані автором у пункті “наукова новизна”, є новими і вперше отримані та описані Сльотвим О.М. із співавторами. Проведено обґрунтування способів підготовки досліджуваних зразків, добору режимів і проведенні технологічних процесів, дослідження фотоелектричних властивостей і оптичних процесів при поглинанні, відбиванні та люмінесценції, узагальнення результатів досліджень та формування теоретичних моделей. Дисертантом особисто проведені дослідження властивостей базових матеріалів, отримання гетерошарів і виготовлення на їх

основі приладів, комп'ютерна обробка одержаних результатів та розрахунку основних параметрів.

До найважливіших результатів дисертаційної роботи можна віднести наступні:

- розроблено режими, отримані гетерошари нетипових модифікацій і виготовлено на їх основі джерела випромінювання з високою квантовою ефективністю;
- встановлено режими, отримано різного типу енергетичні бар'єри та досліджено фотоелектричні властивості виготовлених на їх основі сенсорів оптичного випромінювання;
- отримано джерела випромінювання з фіолетовим, синім та зеленим кольорами та джерела і фотодетектори поляризованого випромінювання;
- розроблено режими виготовлення модифікованих поверхонь та отримані випромінювачі з наноструктурами з інтенсивним випромінюванням, включаючи ультрафіолетову область.

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 і 265 бібліографічних найменувань.

5. Цінність одержаних результатів для науки і практики.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше:

1. Розроблені технології і отримані поверхневі шари легуванням ізовалентними домішками і гетерошари II-VI сполук відпалом у парах елементів з однаковою валентністю. Отримано ГШ нетипових модифікацій халькогенідів цинку і кадмію.
2. Досліджено властивості ГШ і особливостей формування випромінювання у джерелах світла, визначені його складові і показана домінуюча роль у його формуванні анігіляції зв'язаних екситонів і міжзонної рекомбінації вільних носіїв заряду внаслідок легування ізовалентними домішками і показана його висока квантова ефективність $\eta=10-12\%$.
3. Встановлено, що зміна температури синтезу гетерошарів нетипової гексагональної модифікації $\alpha\text{-ZnSe}$ у діапазоні $880-1040^{\circ}\text{C}$ дозволяє отримувати світловипромінювачі з фіолетовим, синім і зеленим спектрами і високою чистотою кольору $92-98\%$. Послідовним відпалом у парах Zn і Se зміною температури у діапазоні $1030-1070^{\circ}\text{C}$ можливо отримати джерела на твердих розчинах заміщення $\alpha\text{-ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ з $\eta=5-6\%$ на ультрафіолетову спектральну область.
4. Показана можливість отримання джерел інтенсивного випромінювання на гетеро шарах нетипової кубічної модифікації сульфоселенідів кадмію $\beta\text{-CdTe}$ і $\beta\text{-CdS}$. Встановлена можливість зміни спектрального розподілу та інтенсивності випромінювання при варіації типу підкладки і температури росту гетероструктур $\beta\text{-CdSe}/\beta\text{-CdTe}$, $\beta\text{-CdSe}/\beta\text{-ZnSe}$, $\beta\text{-CdS}/\beta\text{-ZnS}$. Встановлена можливість отримання джерел і фотодетекторів поляризованого випромінювання на основі гексагональних гетероструктур $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdS}$.
5. Отримано фотодетектори на p-n- структурах з ізовалентними домішками. Легування II-VI сполук Ca при хімічній обробці в розчині CaNO_3 дозволяє виготовляти тонкі типу шари, параметри діодів з якими визначаються дрейфовою і дифузійною компонентами і відповідними параметрами базового матеріалу. Показана можливість отримання дифузиею Mg p-n-переходів з істотно більшою фоточутливістю (4-5 разів) при незмінному характері спектрів внаслідок сумірної з ОПЗ обернено зміщеного діоду глибини його залягання. Фотострум не залежить від оберненої напруги і характеризується сильною залежністю від інтенсивності освітлення.
6. Визначено умови і виготовлено світловипромінювачі з високою квантовою ефективністю $\eta=20\%$ у широкій області $\Delta\lambda=0,38-0,73$ мкм унаслідок

формування наноструктурованої поверхні. Поверхнево-розмірні квантові ефекти визначають природу потужного випромінювання, яке охоплює ультрафіолетову область до $\lambda=0,34$ мкм на гетерошарах нетипової модифікації α -ZnSe.

Особливістю дисертаційної роботи Сльотова О.М. є її яскрава практична спрямованість. Усі отримані результати досліджень та їх теоретична інтерпретація спрямовані на вирішення проблем, що відносяться до твердотільної електроніки і походять з конкретної прикладної задачі.

Практична цінність дисертаційної роботи полягає у наступному:

– визначені конкретні режими і оптимальні умови легування ізовалентними домішками і рідкоземельними елементами, отримання гетерошарів II-VI сполук при ізотермічному відпалі у парах ізовалентних елементів і виготовлено ГШ типової і нетипової модифікацій кристалічної ґратки;

– встановлено принципи отримання ГШ і вимоги до їх властивостей, що доповнюють одне одного і можуть бути використані при виготовленні приладів на основі інших матеріалів з метою розширення спектрального діапазону, підвищення фоточутливості і квантової ефективності випромінювання у короткохвильовому діапазоні;

– запропоновані методи отримання гетерошарів II-VI сполук нетипової модифікації можуть бути використані при виготовленні на цих матеріалах приладів електроніки з стабільними властивостями і використані при екстремальних умовах експлуатації (високих температурах, рівнях радіації тощо);

– виготовлені вперше джерела випромінювання на основі гексагональних гетерошарів і встановлені режими варіації спектральної області з високою чистотою кольору 92-98% можуть бути прототипами при виготовленні приладів на фіолетову, синю і зелену області з незначною температурною залежністю інтенсивності і стабільності властивостей;

– анізотропія гексагональної структури гетерошарів є важливою умовою подальшої розробки і виготовлення джерел поляризованого випромінювання з високою радіаційною стійкістю;

– проведений аналіз спектральних характеристик фоточутливості і випромінювання приладів, отриманих при легуванні ізовалентними домішками, свідчать про перспективність конструювання на їх основі оптронів і виготовлення електро-люмінесцентних структур на основі низькоомного ZnSe<Al> при формуванні р-типу шарів методом легування ІВД Са.

Таким чином, робота Сльотова О.М. являє собою закінчене і цілісне дослідження з чіткою структурою і логічним викладенням матеріалу, написана технічно грамотно. Отримані у роботі результати є важливими для встановлення можливості формування гетерошарів II-VI сполук методом відпалу в парах ізовалентних елементів, встановлення оптимальних режимів, що забезпечили можливість отримання матеріалів типової і нетипової модифікацій з стабільними параметрами, характеристиками і властивостями. Це дозволило з'ясувати фізичних механізмів формування інтенсивного випромінювання і ефективної фоточутливості для виготовлених фотодетекторів, а також забезпечити високу температурну і радіаційну стабільність виготовлених приладів. 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. Наведу їх у вигляді порівнянь – отриманих результатів, недоліків і рекомендацій. Такими серед них є наступні:

1. Огляд літератури проведено на належному рівні. Проте відповідно до досліджень можливостей отримання на гетерошарах II-VI сполук фотодетекторів було б доречним проведення у літературному огляді короткого аналізу отримання такого типу приладів, хоча ретельний розгляд проводиться на початку відповідного розділу дисертації.

2. Важливим результатом проведеної роботи є отримання шарів твердих розчинів заміщення сульфоселенідів цинку гексагонального типу. Відповідно важливим постає встановлення можливостей отримання методом відпалу у парах ізовалентного елемента гетерошарів твердих розчинів, проте кубічної

модифікації. Отримані такі результати надали б можливостей для порівняння властивостей матеріалів різної кристалічної модифікації, а відповідно, і з можливостями виготовлення на їх основі приладів, для яких на даний час використовуються монокристали селеніду цинку кубічної модифікації.

3. Оригінальними за результатами є дослідження можливостей отримання джерел на основі твердих розчинів $ZnO_{1-x}Se_x$ методом ізовалентного заміщення. За ними встановлено, що при $x \leq 0,011$ спостерігається істотне збільшення інтенсивності випромінювання у крайовій області. При цьому гексагональний тип ґратки і визначені параметри зонної структури не зазнають істотних змін. Проте, починаючи з $x \approx 0,012$ гексагональність структури зазнає змін на кубічну з відповідною зміною параметрів зонної структури. Зокрема, при $x \approx 0,052$ за проведеними дослідженнями визначені параметри $E_g = 2,91$ eV і $\Delta_{SO} = 0,284$ eV. Такі результати заслуговують на окремі дослідження, проте доцільним було б навести відповідні графіки за результатами проведених досліджень.

4. Важливим результатом проведених технологічних робіт є отримання гетерошарів гексагонального α -ZnS. Проведено відповідні дослідження їх оптико-фізичних властивостей і визначено високу ефективність випромінювання. Встановлено його спектральний діапазон і природу центрів, що відповідають за формування люмінесценції. Показано домінуючу роль рекомбінації на донорно-акцепторних парах (V'_{Zn} , V^*_S), утворених власними точковими дефектами кристалічної ґратки. Разом з тим, в роботі не вказані відомості про тип електропровідності, а також діапазон можливих температурних режимів експлуатації. Такі результати важливі при розробці конструкцій джерел випромінювання та їх застосуванні.

5. Важливим результатом проведених досліджень можливостей формування поверхневих наноструктур на гетерошарах II-VI сполук є отримання інтенсивного випромінювання. Проведено важливі для практичного дослідження його особливостей. Показана актуальність такого типу гетерошарів при виготовленні випромінювачів. Визначено його спектральний склад і фактори, що визначають умови його формування. У випадку сульфоселенідів кадмію практичну цінність було б бажано проілюструвати більш повним порівнянням з існуючими аналогами.

6. Показано, що зміною температури $T_B = 880-1040^\circ\text{C}$ при відпалі базових підкладок α -CdSe у парах Zn можливо отримати випромінювачі з різним спектром. Важливим є істотна варіація спектрального діапазону внаслідок зміни складу центрів рекомбінації. Проведено аналіз природи випромінювання, визначено його механізми. Разом з тим, для повноти досліджень у випадку α -

ZnSe із зеленим кольором випромінювання було б доречним навести на рис 5.2 температурну залежність електропровідності, за результатами якої доповнюються відомості про глибину залягання і природу відповідних центрів.

7. У дисертаційній роботі основний акцент прикладного застосування досліджуваних структур на гетерошарах II-VI сполук і запропонованих технологій їх формування та модифікацій для отримання прогнозованих характеристик матеріалів зосереджено для створення світловипромінювачів та фотодетекторів у дискретному виконанні. Окрім цього такі структури можуть бути перспективними також як для монолітної, так і гібридної інтеграції у спеціалізовані мікросистеми-на-кристалі сенсорного типу для обробки сигналів у широких діапазонах спектральних областей, в тому числі й для спеціальних призначень. Проте у дисертаційній роботі перспективи таких застосувань не наведено. Доцільно було б також навести більше прикладів інтегрального виконання приладних структур світло випромінювачів та фотодетекторів.

8. У дисертаційній роботі та в авторефераті є також окремі орфографічні описки комп'ютерного друку. Напр., на стор. 120, 132 - слова «кубчний», «ввідстань» та ін.

7. Висновки

В цілому вважаю, що за актуальністю теми, ступеню обґрунтованості і достовірності отриманих результатів, наукової новизни і практичному значенню дисертаційна робота Сльотова О. М. «Розроблення світловипромінювачів 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 - д. т. н., проф., зав. кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»



I.T. Kogut

