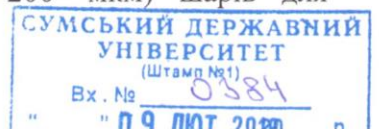


ВІДГУК
ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу Доброжана Олександра Анатолійовича
«Структурні, оптичні і термоелектричні властивості плівок та
наночастинок ZnO, CZTS, CZTSe для фото- і термоперетворювачів»,
подану на здобуття
наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
зі спеціальності 01.04.01 – «фізика приладів, елементів і систем»

Дисертаційна робота Доброжана О.А. присвячена декільком важливим проблемам фізики приладів, елементів і систем, а саме: дослідженню фізичних процесів втрати енергії у фотоперетворювачах, які у своєму складі містять функціональні шари на основі сполук ITO, ZnO, ZnSe, ZnS, CdS, CdTe, Cu₂ZnSnS₄; вивченню функціональних елементів сонячних приладів на основі плівок ZnO, Cu₂ZnSnS₄ із оптимальними структурними, субструктурними та оптичними властивостями; дослідженню наноструктурованого матеріалу на основі сполуки Cu₂ZnSnSe₄ із оптимальними термоелектричними властивостями для використання у термоперетворювачах.

Актуальність теми дисертації не викликає сумніву, оскільки однією із найважливіших задач сучасного матеріалознавства у галузі напівпровідникового приладобудування є отримання плівкових матеріалів з добре керованими властивостями, які можуть бути перспективними для створення фото- та термоперетворювачів - альтернативних джерел енергії. У теперішній час сталого розвитку набули тонкоплівкові фотоперетворювачі першого та другого покоління, які, традиційно, у своїх конструкціях використовують напівпровідникові сполуки Si, CdTe, Cu(In_xGa_{1-x})(S,Se)₂, CdS, ITO (In₂O₃ - SnO₂) та демонструють ефективність у діапазоні (22-26) %. На жаль, ці матеріали для приладового використання у сонячних елементах мають ряд суттєвих недоліків: кремній є непрямозонним напівпровідником, що вимагає створення високоякісних та товстих (100-200 мкм) шарів для



створення високоефективних приладів, вартість видобутку In, Ga, Te є високою, що призводить до підвищеної вартості одиниці енергії генерованої сонячними елементами, Cd та Se – токсичні хімічні елементи, що знижує рівень екологічності приладів. Альтернативою цим матеріалам розглядають напівпровідникові сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnO, ZnS, ZnSe, які є екологічно безпечними, мають кращі фізичні властивості у порівнянні із традиційними матеріалами, а також дозволяють створювати шари приладів, використовуючи суттєво дешевші методи, зокрема техніку пульсуючого спреї-піролізу.

Слід відмітити, що додатковим способом підвищення ефективності перетворення сонячної енергії використовуючи фотоперетворювачі, які у процесі роботи виділяють теплову енергію, є їх спільне застосування із термоелектричними функціональними елементами. Таким чином, загальне ККД спільного приладу може суттєво збільшуватись. Підвищення ефективності термоелектричних перетворювачів досягається за рахунок наноструктурування матеріалів, які використовуються для виготовлення активних елементів цих приладів. Для створення високоефективного спільного приладу сонячного елемента та термоелектричного перетворювача важливим є вибір матеріалів активних елементів, які мають подібні фізичні властивості. Тому, враховуючи фізичну природу чотирикомпонентного халькогеніду $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, перспективним матеріалом для створення активних елементів термоелектричних перетворювачів є сполука $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ у нанорозмірній формі, синтезованої колоїдним методом, який дозволяє отримувати однофазні наночастинки із контрольованими властивостями.

Актуальність дисертаційної роботи підтверджується також тим, що дана дисертаційна робота виконувалася у рамках держбюджетних тем, наукових та міжнародних грантів.

Новизна і наукова цінність результатів.

У дисертаційній роботі отримано ряд нових наукових результатів, що сприяють подальшому розвитку основ матеріалознавства фото- та термоелектричних перетворювачів енергії. Так автором було проведено

теоретичне вивчення та моделювання фізичних процесів втрати енергії фотоелектричних приладів на основі гетеропереходів (ITO, ZnO)/(CdS, ZnS, ZnSe)/(CdTe, Cu₂ZnSnS₄) та експериментальне дослідження функціональних елементів фото- та термоелектричних приладів, а саме плівок ZnO, Cu₂ZnSnS₄ та наночастинок Cu₂ZnSnSe₄; вивчення процесів фазоутворення у плівках та наночастинках; визначення фізико-технологічних умов отримання шарів та наночастинок з оптимальними властивостями для використання у сонячних елементах та термоелектричних приладах.

Відзначу **найбільш важливі**, з моєї точки зору, наукові результати, одержані в дисертаційній роботі.

1. Вперше на основі відомих теоретичних уявлень проведено моделювання фізичних процесів, пов'язаних з оптичними та рекомбінаційними втратами у плівкових фотоперетворювачах на основі гетеропереходів (CdS, ZnSe, ZnS)/Cu₂ZnSnS₄ із струмознімальними контактами ITO(ZnO). Вивчено вплив цих втрат на фотоелектричні характеристики сонячних елементів. Вибрана оптимальна конструкція приладу та визначені фізично доцільні товщини функціональних шарів приладу.

2. Встановлено фізико-технологічні умови отримання однофазних високотекстурованих та суцільних плівок ZnO, Cu₂ZnSnS₄ з оптимальними розмірами областей когерентного розсіювання, низьким рівнем мікрореформацій, мікронапружень, густиною дислокацій та доброю стехіометрією, придатних для приладового використання у фотоперетворювачах.

3. Вперше з'ясовано, що форма, розміри, ширина забороненої зони наночастинок Cu₂ZnSnSe₄ залежать від вибору початкового прекурсора.

Для вирішення усіх цих задач дисертантом було використано достатньо широкий комплекс сучасних методів моделювання, нанесення тонкоплівкових зразків та їх дослідження.

Достовірність результатів та ступінь обґрунтованості наукових положень.

Достовірність результатів, одержаних у роботі, зумовлена використанням сучасних методів дослідження матеріалів, таких як енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, раманівська спектроскопія, ІЧ-Фур'є спектроскопія, скануюча та просвічуюча електронна мікроскопія, рентгенівська дифрактометрія та ін.

Вивчення структурних, оптичних та електрофізичних властивостей зразків проводилось кількома методами, які доповнювали один одного, що дозволило збільшити точність та надійність отриманих результатів.

Більшість результатів та висновків, які наведені у роботі є достатньо обґрунтованими та викликають науковий інтерес. Отримані дані добре корелюють між собою та з результатами, отриманими в інших роботах.

Практичне значення.

Отримані у роботі результати можуть бути застосовані для прогнозування експлуатаційних властивостей приладів геліоенергетики та термоелектрики на основі сполук ZnO, ZnSe, ZnS, Cu₂ZnSnS₄ і Cu₂ZnSnSe₄ та гетеропереходів на їх основі. Розрахунки оптичних та рекомбінаційних втрат світла дозволяють оптимізувати конструкцію сонячних елементів 3-го покоління. Розроблена автоматизована лабораторна установка пульсуючого спреї-піролізу може служити прототипом для створення відносно дешевого промислового технологічного процесу нанесення плівок напівпровідникових сполук різного хімічного складу із контрольованими властивостями для приладового використання.

Апробація результатів дисертації. Публікації. Основні наукові результати роботи достатньо широко доповідалися і представлялися на Міжнародних та Всеукраїнських конференціях та семінарах. Більшість результатів дисертаційної роботи опубліковано у статтях фахових видань України, 7 статей представлено у журналах, які індексуються наукометричними

базами Scopus та Web of Science Core Collection, автором отримано патент на корисну модель.

Зауваження по дисертаційній роботі та автореферату.

1. Згадування про дислокації невідповідності (на сторінці 11 автореферату та сторінці 104 дисертації) неправомірно для даних гетеро структур, шари яких зростають за острівцевим механізмом Фольмера-Вебера (який не передбачає формування дислокацій невідповідності).

2. На жаль, поза увагою дисертанта залишилась фізична інтерпретація зміщення положень піків на дифрактограмах від плівок ZnO (рис. 6а автореферату, розділ 4, рис. 4.4, с. 116) при різній температурі підкладки.

3. Посилання на квантово-розмірні ефекти для пояснення температурної залежності ширини 33 ZnO (рис. 5.1.6 у дисертації) неправомірно для полікристалічних плівок (навіть з нанорозмірними зернами). Нанокристалічні плівки – це не квантові ями або квантові точки (з квантово-розмірними ефектами).

На мій погляд, таких характер залежності слід трактувати комбінацією різних факторів: мікрODEформації (напруги стиску), дефекти (дислокації та міжзеренні границі), нестехіометрія.

4. Аналіз результатів термоелектричних досліджень на мій погляд не достатньо повний. Ефективність термоелектричних матеріалів визначається таким показником, як добротність $Z = (S^2\sigma)/k$, або хоча б термоелектрична сила ($S^2\sigma$). Якщо у автора не було можливості дослідити теплопровідність (k) зразків, то необхідно було б привести залежність для термоелектричної сили і показати, що вона насправді має максимум при оптимальних значеннях досліджених параметрів.

Однак наведені вище зауваження не мають принципового характеру та не знижують цінності отриманих у дисертації результатів, їх практичної доцільності, та не ставлять під сумнів достовірність та обґрунтованість основних положень, що виносяться на захист.

Оформлення дисертаційної роботи відповідає встановленим вимогам. Автореферат повністю відображає зміст дисертаційної роботи.

В цілому, дисертаційна робота Доброжана О.А. являє собою завершене експериментальне та теоретичне дослідження, що виконане на високому науковому рівні та представляє як науковий, так і практичний інтерес. За своїм змістом дисертаційна робота повністю відповідає спеціальності 01.04.01 – «фізика приладів, елементів і систем».

На підставі вищенаведеного вважаю, що дисертаційна робота Доброжана Олександра Анатолійовича «Структурні, оптичні і термоелектричні властивості плівок та наночастинок ZnO, CZTS, CZTSe для фото- і термоперетворювачів» є заведеною науковою працею, яка виконана на високому науковому рівні, і за актуальністю, науковою новизною та практичним значенням відповідає вимогам пп. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів та присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» МОН України щодо кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – «фізика приладів, елементів і систем».

Офіційний опонент –
Завідувач кафедри технічної кріофізики
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»
доктор фізико-математичних наук

О.Ю. Сіпатов

Підпис Сіпатова О.Ю.
доктора фізико-математичних наук,
завідувача кафедри технічної кріофізики **завіряю:**

Проректор
Національного технічного університету
«Харківського політехнічного інституту»
доктор технічних наук



Р.П.Мигущенко