

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Возного Андрія Андрійовича**

### **«Структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівки $\text{Sn}_x\text{S}_y$ та гетероперехідні структури на їх основі»,**

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – «фізика приладів, елементів і систем»

#### **Актуальність роботи**

Бінарна система  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  має значний потенціал використання в оптоелектроніці та геліоенергетиці. Зокрема, сполука  $\text{SnS}_2$  *n*-типу провідності є перспективним матеріалом для створення віконних шарів сонячних елементів через високу рухливість носіїв заряду і широку заборонену зону 2,24 еВ. У той же час напівпровідникова сполука  $\text{SnS}$ , що має провідність *p*-типу, має унікальні властивості, які обумовлюють її застосування в геліоенергетиці, як поглинаючий шар фотоперетворювачів, замість традиційних шарів  $\text{CdTe}$ ,  $\text{CuInSe}_2$  (CIS), та  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  (CIGSS). Це обумовлено тим, що цей матеріал має близьке до оптимального значення ширини забороненої зони ( $E_g=1,35$  еВ) та високий коефіцієнт поглинання світла ( $\alpha > 10^4$  см<sup>-1</sup>). Саме тому теоретична ефективність сонячних елементів на основі  $\text{SnS}$  може становити 33 %. Іншими важливими перевагами сполуки  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  є низька вартість компонентів, широка розповсюдженість у земній корі та їх не токсичність. Незважаючи на це максимальна ефективності сонячних елементів на основі  $\text{SnS}$  у наш час становить тільки 4,4%. Такий низький ККД пояснюється низькою структурною якістю синтезованого матеріалу за рахунок утворення дефектів різного типу та вторинних фаз, які є ефективними рекомбінаційними центрами для генерованих світлом нерівноважних носіїв заряду.

Підвищення ефективності сонячних елементів на основі плівок  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  вимагає комплексного дослідження впливу фізико-технологічних умов нанесення і післяростового оброблення на структурні, субструктурні, електрофізичні та оптичні характеристики таких шарів. До того ж підвищення ефективності може бути здійснено за допомогою розроблення концептуально нових підходів до створення гетероструктур на основі сполуки  $\text{Sn}_x\text{S}_y$ .

Цікавим підходом до формування гетероперехідних структур *n*- $\text{SnS}_2$ /*p*- $\text{SnS}$ , який висвітлено у даній дисертаційній роботі, є метод лазерного відпалу вихідних плівок  $\text{SnS}_2$ , який приводить до випаровування сірки з поверхні матеріалу та лазерно-індукованому фазовому переходу  $\text{SnS}_2$ - $\text{SnS}$ . Слід зазначити, що така можливість створення гетероперехідних структур на основі бінарної системи  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  на даний час зовсім не вивчена.



Все вищенаведене свідчить про значну актуальність представленої дисертаційної роботи здобувача Возного Андрія Андрійовича.

### **Загальна оцінка роботи**

У дисертаційній роботі проведено дослідження впливу фізико-технологічних умов одержання плівок  $\text{Sn}_x\text{S}_y$ , нанесених у КЗО, та їх післяростового термічного й лазерного оброблення на структурні, субструктурні, оптичні, електрофізичні властивості й елементний склад одержаних шарів. За результатами експериментальних досліджень визначено оптимальні режими одержання плівок  $\text{SnS}$  та  $\text{SnS}_2$  із метою створення на їх основі фоточутливих гетероструктур. Встановлено, що термічно-індукований фазовий перехід  $\text{SnS}_2$ - $\text{SnS}$  відбувається за температури відпалювання 773 К, як результат, зразок містить чисту фазу  $\text{SnS}$  без додаткових включень. Також, у роботі проведено дослідження впливу лазерного опромінення зразків  $\text{SnS}_2$  з різною інтенсивністю та продемонстровано можливість створення гетероструктур  $n$ - $\text{SnS}_2/p$ - $\text{SnS}$ .

Крім того, на основі оптимальних режимів одержання плівок  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  було створено прототипи сонячних елементів за конструкціями «Substrate» та «Superstrate» та вивчено їх основні робочі характеристики. Також було вивчено вплив металевих струмознімальних контактів на параметри фотоперетворювачів. Більш того, дисертантом було проведено моделювання світлових ВАХ сонячних елементів на основі гетеропереходів  $n$ - $\text{CdS}/p$ - $\text{SnS}$  та виявлено основні фактори, що обмежують ефективність створених приладів на основі поглинаючого шару  $\text{SnS}$  та спрогнозовано їх потенціал.

### **Характеристика розділів дисертації та наукова новизна результатів**

За своєю структурою дисертаційна робота містить п'ять розділів, з яких два перших є оглядового та методичного характеру, а три наступні є оригінальними дослідженнями, що містять новітній матеріал із дослідження структурних, оптичних та електрофізичних властивостей напівпровідникових плівок та розробки на їх основі гетероперехідних фоточутливих структур для використання у фотоперетворювачах третього покоління.

У першому розділі проведений літературний огляд, в якому розглянуті основні фізичні властивості сполук  $\text{SnS}$  і  $\text{SnS}_2$  та показано їх перспективу застосування у приладах геліоенергетики. Розглянуті новітні методи отримання плівок  $\text{SnS}$  і  $\text{SnS}_2$  та створення гетеропереходів на їх основі. Подано сучасний стан досліджень післяростової обробки (лазерної та термічної) сполуки  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  для покращення якості кристалічної структури та можливості контролю фазового складу матеріалу. Показано шляхи підвищення ефективності фотоперетворювачів на основі вказаних матеріалів.

У другому розділі «Методика і техніка експериментальних досліджень» надана інформація про використані в роботі методики отримання плівок  $\text{SnS}$  і

$\text{SnS}_2$ , методи післяростової обробки (термічного відпалу та лазерного опромінення) шарів, методи дослідження структури, фазового складу, оптичних і електрофізичних властивостей цих матеріалів, що базуються на застосуванні апаратури і методів скануючої мікроскопії, рентгенівського мікроаналізу, рентгеноструктурного аналізу, спектрофотометрії пропускання, відбиття та пропускання, раманівської спектроскопії та електричних вимірювань. Надано інформацію що до методів створення гетероперехідних сонячних елементів та методів моделювання фізичних процесів у фотоперетворювачах на основі шарів  $\text{Sn}_x\text{S}_y$ .

**Третій розділ** «Морфологія поверхні та хімічний склад плівок  $\text{Sn}_x\text{S}_y$ » присвячений вивченню впливу технологічних режимів нанесення бінарної системи  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  методом КЗО та впливу післяростового лазерного і термічного оброблення плівок  $\text{SnS}_2$  на морфологію поверхні й хімічний склад одержаних шарів. Було встановлено, що всі одержані плівки є полікристалічними та складаються з зерен, які мають форму пластин. Геометричні розміри таких пластинчастих кристалітів та шорсткість поверхні плівок залежить від температури нанесення та товщини шару. Відпал зразків у вакуумі при температурах вище 723 К приводить до утворення пористої структури на поверхні та в об'ємі плівки, однак це відбувається без зміни форми та розміру кристалітів. Встановлено, що лазерне опромінення поверхні зразків з інтенсивністю  $I_1$ , приводить до агломерації і коалесценції зерен та утворення острівців довжиною  $d_l = 1$  мкм, в той час як використання більш інтенсивного лазерного випромінювання з  $I_2$  приводить до подальшого збільшення розміру острівців ( $d_l = 1-5$  мкм) та відстані між ними завдяки ефекту агломерації.

Хімічний склад зразків, які були отримані з вихідної шихти  $\text{SnS}_2$ , мають склад достатньо близький до стехіометрії сполуки  $\text{SnS}_2$ , в той час як зразки які отримані з вихідної шихти  $\text{SnS}$ , мають хімічний склад, який відповідає складу сполуки сульфиду олова. Показано, що концентрація сірки зменшується зі збільшенням інтенсивності лазерного випромінювання та температури термічного відпалу.

Останні два розділи містять результати досліджень структурних, субструктурних, оптичних, електрофізичних властивостей та фазового складу плівок  $\text{SnS}_2$  і  $\text{SnS}$ , нанесених методом термічного вакуумного випаровування шихти у КЗО, створення прототипів сонячних елементів на основі плівок  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  та моделюванню фізичних процесів у фотоперетворювачах.

**Четвертий розділ** присвячений дослідженню фазового складу, структурних і субструктурних властивостей шарів  $\text{Sn}_x\text{S}_y$ , одержаних за різних фізико-технологічних умов нанесення та після лазерного і термічного оброблення. В результаті досліджень знайдені оптимальні технологічні параметри (температура підкладки, інтенсивність лазерного випромінювання,

час та температура відпалу) для формування однофазних плівкових шарів високої кристалічної якості придатних для створення фотоперетворювачів на їх основі.

**П'ятий розділ** присвячений дослідженню електрофізичних та оптичних властивостей плівок  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  і приладових структур на основі гетеропереходів. Зокрема, за допомогою аналізу залежностей провідність - температура та ВАХ в режимі струмів обмежених просторовим зарядом, були визначені глибина залягання та концентрація локалізованих станів у плівках сполуки  $\text{SnS}_2$ . З'ясовано, що оптична ширина  $\lambda$  матеріалу  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  зменшується після післаростової лазерної та термічної обробки, що пояснюється фазовим переходом  $\text{SnS}_2$ - $\text{SnS}$ .

На основі поглинальних шарів  $\text{SnS}$ , одержаних різними методами, створено прототипи сонячних елементів із конструкціями «Substrate» та «Superstrate» і визначено їх основні робочі характеристики. У результаті моделювання фізичних процесів у приладах встановлені фактори, що обмежують ефективність сонячних елементів на основі поглинальних шарів  $\text{SnS}$ : це низький час життя неосновних носіїв заряду ( $\tau = 1$  пс) та висока швидкість рекомбінації  $S$  на гетеромежі  $\text{CdS}/\text{SnS}$  ( $S = 10^4$  см/с).

### **Новизна результатів**

До отриманих нових наукових результатів відносяться наступні:

1. Уперше шляхом аналізу температурних залежностей провідності й вольт-амперних характеристик у режимі струмів, обмежених просторовим зарядом, у плівках  $\text{SnS}_2$  були визначені енергії залягання локалізованих станів та їх концентрації. Установлено, що збільшення температури нанесення плівок дисульфиду олова приводить до збільшення їх питомої провідності від  $\sigma = 1,79 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  до  $\sigma = 1,80 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

2. Уперше показана можливість формування гетероперехідної структури  $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$  шляхом лазерного опромінення вихідних плівок  $\text{SnS}_2$  з інтенсивністю  $I_l = 8,5 \text{ МВт/см}^2$ , про що свідчать діодний характер одержаних ВАХ, результати вивчення оптичних властивостей (зменшення значення ширини забороненої зони матеріалу), хімічного (зменшення концентрації сірки) та фазового складу (утворення вторинних фаз  $\text{SnS}$  та  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  поряд з основною  $\text{SnS}_2$ ) зразків після їх опромінення.

3. Установлено вплив тильних струмознімальних контактів із титану та молібдену у сонячних елементах із конструкцією «Substrate» (скло/ $\text{Ti}(\text{Mo})/\text{SnS}/\text{CdS}/i\text{-ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$ ) на їх основні робочі характеристики. Показано, що використання металевого контакту з титану сприяє підвищенню середнього значення густини струму короткого замикання в 1,2 раза порівняно з приладами, виготовленими з використанням традиційного контакту з молібдену.

4. У результаті моделювання фізичних процесів у сонячних елементах на основі плівок сульфїду олова встановлено, що основними факторами, які обмежують ефективність виготовлених приладів із конструкцією «Substrate», є низький час життя неосновних носіїв заряду ( $\tau = 1$  пс) та висока швидкість рекомбінації  $S$  на гетеромежі CdS/SnS ( $S = 10^4$  см/с). Продемонстровано, що ФЕП з оптимізованими параметрами можуть мати ефективність до 10 %.

### **Практичне значення одержаних результатів**

1. Запропоновані в роботі методи одержання однофазових текстурованих плівок SnS<sub>2</sub> та SnS із високою кристалічною якістю і розроблені нові підходи (лазерне опромінення та термічне відпалювання плівок SnS<sub>2</sub>) до формування плівкових фоточутливих гетероструктур можуть бути впроваджені в подальших прикладних розробках для створення високоефективних сонячних елементів третього покоління;

2. Моделювання фізичних процесів у фотоперетворювачах на основі плівок бінарних сполук дозволило визначити основні параметри, що обмежують ККД виготовлених приладів та запропонувати шляхи підвищення їх ефективності.

3. Встановлені взаємозв'язки між фізико-технологічними умовами конденсації шарів SnS та SnS<sub>2</sub>, термічним і лазерним обробленням та структурними, субструктурними, оптичними, електрофізичними властивостями, елементним складом можуть бути використані для підвищення ефективності ФЕП і розроблення принципово нових підходів для створення дешевих, екологічно безпечних приладів

### **Достовірність результатів та обґрунтованість наукових положень**

Достовірність результатів, одержаних у дисертаційній роботі, обґрунтованість наукових положень і висновків обумовлена застосуванням широкого спектру сучасних теоретичних та експериментальних методик з використанням апробованих моделей розрахунків і високоточного обладнання, повторюваністю і узгодженістю з результатами інших авторів.

### **Повнота викладу результатів дисертації в опублікованих працях**

Основні результати роботи дисертації відображені у 23 публікаціях, з яких 4 статті в журналах, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science, 1 патент на корисну модель, 3 статті в матеріалах Міжнародних наукових конференцій та 15 тез доповідей.

### **Зауваження до роботи**

Не дивлячись на значний обсяг отриманих експериментальних результатів та теоретичних розрахунків, представлена дисертація має ряд недоліків, які варто відзначити:

1. Спираючись на залежності провідність-температура та метод ВАХ у режимі струмів обмежених просторовим зарядом, у роботі було розраховано

параметри локалізованих станів у плівках  $\text{SnS}_2$ , що є актуальним науковим завданням, оскільки вони зумовлюють такі важливі параметри матеріалу як час життя носіїв заряду та їх довжину вільного пробігу, а отже й характеристики фотоперетворювачів на їх основі. Нажаль, автором не було вивчено кореляцію між цими параметрами, електричними характеристиками функціональних шарів сонячних елементів та властивостями прототипів фотоперетворювачів, що було би дуже корисно з прикладної точки зору.

2. Автором було досліджено вплив металевих контактів з титану та молібдену на характеристики сонячних елементів на основі плівок  $\text{SnS}$  та показано, що використання металевого контакту з титану сприяє підвищенню середнього значення густини струму короткого замикання в 1,2 рази порівняно з приладами, виготовленими з використанням традиційного контакту з молібдену. Однак рис. 5.15 свідчить, що середнє значення фактору заповнення для приладів з молібденовими контактами є дещо кращім ніж у фотоперетворювачів з титановими контактами. Як результат, виникає сумнів, що титан дійсно є оптимальним контактом до сполуки  $\text{SnS}$ .

3. Як було показано в дисертаційній роботі, цікавим підходом до формування гетероперехідних структур  $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$  є метод лазерного відпалу вихідних плівок  $\text{SnS}_2$ . Автор наголошує, що такі гетероструктури можуть бути використані для створення сонячних елементів, однак фотовольтаїчного ефекту у даних структурах не було виявлено. У зв'язку з цим виникає питання, а чи може бути цей підхід реально використаний для створення тонкоплівкових фотоперетворювачів.

4. В дисертації зустрічаються вирази з використанням англійської та української мови, наприклад, «BoxPlot діаграма» та «режим Micro Raman Mapping», яким все ж таки краще було б знайти заміну на державній мові. У деяких випадках якість рисунків недостатня (наприклад Рис. 3.3 г) та використовуються несистемні одиниці, наприклад, наносекунди замість секунд.

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 Возного А.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 Возного Андрія Андрійовича «Структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  та гетероперехідні структури на їх основі», є завершеною науковою працею, яка виконана на високому науковому рівні, і за актуальністю, науковою новизною та практичним значенням відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 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 фізичного матеріалознавства  
для електроніки та геліоенергетики,  
Національного технічного університету  
«Харківський політехнічний інститут»  
МОН України,  
доктор технічних наук, доцент

Р.В. Зайцев



Підпис	<u>Зайцев Р.В.</u>
ЗАСВІДЧУЮ:	
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР	
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ	
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"	
	<u>Заковоротний О.Ю.</u>
" 17 "	05 20 18 р.