

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Возного Андрія Андрійовича

**«Структурні, оптичні та електрофізичні властивості
плівки Sn_xS_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».

Дисертаційна робота Возного Андрія Андрійовича присвячена дослідженню впливу фізико-технологічних умов одержання плівок Sn_xS_y , нанесених у квазізамкненому об'ємі, та їх післяростового термічного й лазерного оброблення на структурні, субструктурні, оптичні, електрофізичні властивості й елементний склад одержаних шарів. Метою такого дослідження є розвиток нових методів та підходів до одержання однофазних плівок SnS_2 і SnS із високою кристалічною якістю та гетероперехідних фоточутливих структур для їх впровадження в подальших прикладних розробках для створення високоефективних та дешевих сонячних елементів третього покоління.

Актуальність теми дисертації не викликає сумніву, оскільки однією із найважливіших завдань сучасного матеріалознавства у галузі напівпровідникового приладобудування є одержання плівкових матеріалів з добре керованими властивостями, які є перспективними для створення фотоперетворювачів – альтернативних джерел енергії. На даний час сталого розвитку набули плівкові сонячні елементи першого та другого покоління, які, як правило, у своїх конструкціях використовують напівпровідникові сполуки Si , CdTe , $\text{CuInGa}(\text{S},\text{Se})$, CdS , ITO та демонструють ККД до 26%. Однак, використання наведених вище матеріалів у сонячних елементах мають ряд недоліків: Si є непрямозонним напівпровідником, що вимагає виготовлення достатньо товстих 200–300 мкм та високоякісних шарів для створення ефективних фотоперетворювачів на їх основі; вартість видобутку Te , Ga та In є



високою, що призводить до підвищеної вартості виробництва приладів; Se та Cd є токсичними хімічними елементами, що в свою чергу знижує рівень екологічності приладів. Альтернативою цим матеріалам вважається екологічно безпечна бінарна система Sn_xS_y , яка має кращі фізичні (високий коефіцієнт поглинання та оптимальну ширину забороненої зони) параметри у порівнянні із традиційними сполуками, а також дозволяє виготовляти шари фотоперетворювачів, використовуючи достатньо дешевші методи, зокрема метод термічного вакуумного випаровування шихти у квазізамкненому об'ємі.

Актуальність даної дисертаційної роботи також підтверджується тим, що вона виконувалась в рамках держбюджетних тем, спільних міжнародних наукових проектів та індивідуальних довгострокових грантів здобувача ($9 \geq$ місяців).

Новизна і наукова цінність результатів.

У дисертаційній роботі одержано значну кількість нових наукових результатів, що можуть сприяти подальшому розвитку основ матеріалознавства та фотоперетворювачів енергії. Автором було встановлено взаємозв'язки між фізико-технологічними умовами конденсації шарів SnS та SnS_2 , термічним і лазерним обробленням та структурними, субструктурними, оптичними, електрофізичними властивостями, елементним складом.

Серед найбільш вагомих результатів, що складають **наукову новизну** роботи, на мій погляд, слід відзначити наступні:

1. Визначено оптимальні режими одержання плівок SnS та SnS_2 , методом квазізамкненого об'єму, із метою створення на їх основі фоточутливих гетероструктур;

2. Вперше показана можливість формування гетероперехідної структури $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$ шляхом лазерного опромінення вихідних плівок SnS_2 , про що свідчать результати оптичних властивостей, хімічного і фазового складу та діодний характер ВАХ зразків після їх опромінення.

3. Установлено вплив тильних струмознімальних контактів із титану та молібдену у сонячних елементах, на основі плівок SnS, на їх основні робочі

характеристики. 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.

4. Визначено режими термічного відпалювання плівок SnS_2 , які забезпечують термічно-індукований фазовий перехід $\text{SnS}_2 - \text{SnS}$. Використовуючи дані режими, автором дисертаційної роботи було створено прототипи сонячних елементів;

5. У результаті моделювання фізичних процесів у сонячних елементах, на основі плівок сульфиду олова, встановлено основні фактори, які обмежують ефективність виготовлених приладів: це низький час життя неосновних носіїв заряду ($\tau = 1$ пс) та висока швидкість рекомбінації S на гетеромежі CdS/SnS ($S = 10^4$ см/с).

Для одержання цих результатів здобувачем було використано широкий комплекс сучасних методів дослідження зразків та числових розрахунків.

Потрібно зазначити, що отримані результати, основні положення та висновки дисертації є науково обґрунтованими. **Достовірність результатів** підтверджується апробованими методами як експериментального, так і теоретичного характеру: сканувальною електронною мікроскопією; рентгенівським мікроаналізом; атомно-силовою мікроскопією; рентгенівською дифрактометриєю; раманівською спектроскопією; оптичною спектроскопією; електричними вимірюваннями, обробленням ВАХ СОПЗ методом інжекційної спектроскопії, комп'ютерним моделюванням фізичних процесів у сонячних елементах.

Основні наукові положення та результати дисертаційної роботи пройшли апробацію на численних народних та міжнародних конференціях. Результати опубліковані у 23 друкованих працях, серед яких 4 статті в журналах, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection, 1 патенті на корисну модель, 3 статтях в матеріалах Міжнародних наукових конференцій та 15 тезах доповідей.

За своєю структурою дисертаційна робота Возного А.А. містить п'ять розділів, з яких два перших є оглядового та методологічного характеру, а три наступні є оригінальними дослідженнями, які містять нові фізичні ідеї та новітній матеріал із розвитку нових методів що до одержання однофазних текстурованих плівок SnS_2 і SnS та фоточутливих гетероперехідних структур на їх основі. Крім того, отримані експериментальні результати, були додатково доповнені числовим моделюванням, яке дозволило виявити основні фактори, які обмежують ефективність виготовлених приладах.

Перший розділ містить літературний огляд сучасного стану розвитку тонких плівок бінарної сполуки Sn_xS_y та гетероперехідних сонячних елементів на їх основі.

У **другому розділі** наведено інформацію про використані в роботі методики одержання плівок Sn_xS_y , методи термічного та лазерного відпалу шарів SnS_2 , методи дослідження структури, фазового складу, оптичних і електрофізичних властивостей цих матеріалів. Надано інформацію що до методів створення прототипів сонячних елементів, їх тестування, аналізу та методів моделювання фізичних процесів у фотоперетворювачах на основі шарів SnS .

Третій розділ присвячений дослідженню впливу технологічних режимів нанесення плівок SnS_2 і SnS методом квазізамкненого об'єму та впливу післяростового лазерного і термічного оброблення плівок SnS_2 на морфологію поверхні й хімічний склад одержаних шарів.

Проведені дослідження показали, що всі нанесені зразки є полікристалічними і складаються із зерен, які мають форму пластин. Розмір таких пластин та шорсткість поверхні плівок залежать від товщини шару та температури нанесення. Автором показано, що післяростове оброблення плівок SnS_2 суттєво впливає на морфологію поверхні зразків. Зокрема, лазерне опромінення шарів з призводить до агломерації та коалесценції зерен та утворення острівців довжиною 1 мкм. У разі термічного відпалювання, оброблення зразків SnS_2 у вакуумі за температур вище ніж 723 К, приводить до

утворення пористої структури на поверхні та в об'ємі плівки, однак це відбувається без видимої зміни форми й розміру кристалітів.

Наступна частина розділу містить матеріал присвячений дослідженню хімічного складу одержаних зразків. Зокрема, було показано, що хімічний склад зразків (товщиною близько 1 мкм), одержаних із вихідної шихти SnS_2 , є достатньо близьким до стехіометрії сполуки SnS_2 , в той час як більш тонкі шари сполуки Sn_xS_y (товщиною 50 нм), нанесені за температури, нижчої за 523 К, демонструють склад, більш близький до стехіометрії сполуки Sn_2S_3 . Зразки товщиною 500 нм, одержані з вихідної шихти SnS , мають хімічний склад, що відповідає складу сполуки сульфиду олова. Показано, що концентрація сірки зменшується після лазерної та термічної обробки шарів SnS_2 , що пояснюється випаровуванням сірки та індукованим фазовим переходом SnS_2 - SnS .

Четвертий розділ присвячений дослідженню фазового складу, структурних і субструктурних властивостей шарів Sn_xS_y , одержаних за різних фізико-технологічних умов нанесення та після лазерного і термічного оброблення. З літератури відомо, що для практичного використання плівок Sn_xS_y в оптоелектроніці та геліоенергетиці потрібно одержати шари з контрольованими і заданими наперед структурними властивостями та фазовим складом, які в свою чергу впливають на оптичні та електрофізичні характеристики матеріалу. Тому автор у даному розділі вивчає вплив температури отримання та післяростової обробки плівок Sn_xS_y на їх структурно-фазовий склад.

Як результат дослідження було встановлено, що разки, одержані з вихідної шихти SnS_2 в інтервалі температур 473–723 К в основному містять гексагональну фазу SnS_2 . Одночасно в конденсатах виявлена невелика кількість сполуки Sn_2S_3 з орторомбічною структурою, розміщеною в перехідному шарі біля підкладки. В той же час, зразки одержані з вихідної шихти SnS за різної температури підкладки, є практично однофазними та мають орторомбічну структуру SnS .

Установлено, що термічно-індукований фазовий перехід $\text{SnS}_2\text{-SnS}$ відбувається за температури відпалювання 773 К, як результат, зразок містить чисту фазу SnS без додаткових включень. Лазерне опромінення плівок SnS_2 приводить до утворення вторинних фаз SnS та Sn_2S_3 у зразках, що пояснюється випаровуванням сірки та лазерно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$.

П'ятий розділ присвячений дослідженню електрофізичних та оптичних властивостей плівок Sn_xS_y і приладових структур на основі гетеропереходів $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$ та $n\text{-CdS}/p\text{-SnS}$. Було визначено, що оптична ширина забороненої зони матеріалу Sn_xS_y зменшується зі збільшенням інтенсивності лазерного випромінювання, що пояснюється наявністю вторинних фаз (SnS і Sn_2S_3) в опромінених зразках та лазерно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$. Термічне відпалювання зразків SnS_2 приводить до значної зміни ширини забороненої зони матеріалу, а саме для невідпаленого зразка (SnS_2) значення ширини забороненої зони становить 2,4 еВ, тоді як зразок відпалений за температури 773 К та протягом 90 хв, демонструє значно менше значення, яке складає 1,33 еВ. Така поведінка пояснюється термічно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2\text{-SnS}$.

У наступному автор демонструє результати дослідження гетероперехідних структур на основі плівок Sn_xS_y та наводить результати числового моделювання сонячних елементів. Показано, що прилади виготовлені за конструкцією «Substrate» мають дещо кращі характеристики ніж зразки сформовані із конструкцією «Superstrate». Також, автор досліджує вплив тильних металевих контактів з титану та молібдену на параметри сонячних елементів. На кінець, шляхом моделювання фізичних процесів у сонячних елементах було виявлено основні фактори які обмежують ефективність виготовлених приладів, а саме: 1) достатньо низький час життя неосновних носіїв заряду в шарі SnS , що становить $\tau = 1$ пс; 2) високе значення швидкості рекомбінації згенерованих світлом носіїв заряду на гетеромежі CdS/SnS , яке становить $S = 10^4$ см/с.

Не дивлячись на значний обсяг отриманих результатів та цілий ряд нових фізичних ідей, представлена дисертація має ряд недоліків, які заслуговують на обговорення:

1) У розділі 5 наведено результати розрахунку ефективності, фактору заповнення, напруги холостого ходу та струму короткого замикання виготовлених сонячних елементів на основі плівок SnS. У експериментальній частині автор зазначає, що розрахунки даних параметрів проводились зі світлових ВАХ, які були виміряні з використанням вольфрамової галогенної лампи. Згідно до цього, виникають сумніви що до достовірності отриманих результатів, так як такі вимірювання слід проводити на сертифікованому приладі з інтенсивністю та спектром випромінювання, який аналогічний сонячному при умові AM1,5G.

2) До основного списку публікацій дисертантом включено роботу «Plasmonic Effects in Tin Disulfide Nanostructured Thin Films Obtained by the Close-Spaced Vacuum Sublimation» яка присвячена вивченню ефекту поверхневого плазмонного резонансу у плівках дисульфиду олова. Однак у дисертаційній роботі здобувача немає жодного підрозділу що до дослідження плазмонних ефектів у цих плівках. Тому виникає питання чому дана публікація внесена до списку основних праць.

3) У дисертаційній роботі було проведено моделювання фізичних процесів у сонячних елементах на основі плівок SnS, та визначено що основними факторами які обмежують ефективність виготовлених приладів є низький час життя неосновних носіїв заряду у матеріалі SnS та висока швидкість рекомбінації на гетеромежі CdS/SnS. Автор встановив, що оптимізація цих параметрів сприяє значному покращенню характеристик приладів і як результат, теоретична ефективність таких фотоперетворювачів може досягати 10 %. Однак, згідно до теоретичної моделі Шоклі – Квайзера ефективність сонячних елементів на основі матеріалу SnS повинна складати 33 % при ідеальних умовах. Згідно до цього, повинні бути додаткові параметри, які також потребують оптимізації для отримання максимального ККД приладів

(наприклад оптимізація внутрішніх параметрів кожного із шарів сонячного елементу), однак автор дисертації таких досліджень не поводить.

4) Хоча текст дисертації написаний в цілому грамотно, зустрічаються помилки та описки, які свідчать, що текст не був достатньо вчитаний перед друком.

Зазначені зауваження не знижують позитивного враження від самої дисертаційної роботи та не впливають на загальну позитивну оцінку. Вважаю, що дисертація Возного А. А. є самостійним і завершеним науковим дослідженням, що може бути корисна для широкого загалу спеціалістів в області розробки фотоперетворювачів на основі альтернативних матеріалів.

Положення автореферату і дисертації є ідентичними.

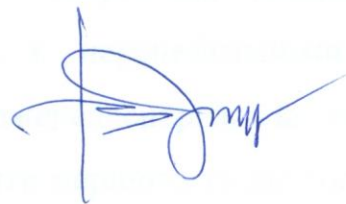
Враховуючи актуальність обраної теми, великий обсяг виконаних досліджень, наукову та практичну цінність отриманих результатів, вважаю, що представлена дисертаційна робота цілком задовольняє вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор Возний Андрій Андрійович заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук,
провідний науковий співробітник

Інституту фізики напівпровідників імені

В. Є. Лашкарьова НАН України



Чегель В. І.

Підписом Чегеля В. І. засвідчую:

