

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Д'яченка Олексія Вікторовича**

**«Оптимізація структурних, електричних та оптичних характеристик**

**шарів тонкоплівкових сонячних елементів на основі**

**оксидів Mg, Zn, Cu, отриманих спреї-піролізом»,**

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

### **Актуальність роботи**

У наш час ведеться активний пошук нових матеріалів для створення тонкоплівкових фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) для масового виробництва, які є альтернативними до традиційних, таких як телурид кадмію, арсенід галію,  $\text{Cu(In, Ga)Se}_2$  (CIGS), тощо. Це пов'язано з тим що ці напівпровідники або містять токсичні та екологічно небезпечні (кадмій і селен), або дорогі у видобутку та достатньо рідкі елементи (індій, галій). Як перспективна заміна традиційним поглинальним шарам сонячних елементів розглядаються оксиди міді ( $\text{Cu}_x\text{O}$ ), які є новими та перспективними матеріалами фотовольтаїки. Для створення сонячних елементів (СЕ) на їх основі звичайно використовують дві фази цієї сполуки  $\text{CuO}$  і  $\text{Cu}_2\text{O}$ .  $\text{CuO}$  – це напівпровідниковий матеріал із шириною забороненої зони, що відповідає оптимуму Шоклі–Квайзера, тоді як  $\text{Cu}_2\text{O}$  – матеріал із дещо більшим значенням ширини забороненої зони, проте ця сполука є прозорою у видимій області спектра, що робить можливим створення прозорих фотогенеруючих приладів. В той же час використання твердого розчину  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  як віконного шару до оксиду міді, дає можливість створення практично бездефектного гетеропереходу на основі цих матеріалів. Додатковими перевагами фотоперетворювачів з шарами оксидних матеріалів є стабільність в атмосфері, нетоксичність та низька вартість виготовлення приладів.

Для одержання плівок напівпровідникових сполук, останнім часом велику увагу приділяють хімічним методам нанесення шарів, одним з яких є метод спреї-піролізу. Цей метод є простим та відносно дешевим, оскільки він не потребує вакууму, та дозволяє отримати велику швидкість нанесення шарів на підкладках великої площі з різних вихідних матеріалів.

Для створення СЕ з оптимальною конструкцією у наш час широко використовується моделювання фізичних процесів у фотоперетворювачах базуючись на оптичних та електричних параметрах напівпровідникових матеріалів, що дозволяє у подальшому значно скоротити час під час експериментального одержання таких структур.



Тому дисертаційна робота Д'яченка О. В. присвячена визначенню ефективності та основних фотоелектричних характеристик СЕ на основі гетеропереходів  $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O} / p\text{-Cu}_x\text{O}$ ; встановленню загальних закономірностей впливу фізико-технологічних умов нанесення функціональних шарів оксидів Mg, Zn, Cu методом пульсуючого спреї-піролізу на структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні властивості для оптимізації їх характеристик із метою подальшого використання як базових шарів ФЕП; створенню прототипу приладу на основі гетеропереходу  $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O} / p\text{-CuO}$  та визначенню його електричних властивостей є актуальною.

### **Загальна оцінка роботи**

У дисертаційній роботі проведено математичне моделювання та визначено ефективність і основні фотоелектричні характеристики ФЕП на основі гетеропереходу  $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O} / p\text{-Cu}_x\text{O}$  з фронтальними струмознімальними прозорими шарами  $n\text{-ITO}$ ,  $\text{ZnO:Al}$  залежно від конструктивних особливостей приладів. За результатами теоретичних розрахунків встановлена оптимальна конструкція СЕ, який містить функціональні шари на основі вказаних оксидних матеріалів. Встановлено, що з досліджених конструкцій ФЕП найкращими виявилися прилади з поглинальним шаром  $\text{CuO}$  ( $\eta = 11,31\text{--}19,12\%$ ). При цьому найбільші значення ефективності мають прилади в разі використання  $\text{ZnO:Al}$  як струмознімального та  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  як віконного шарів; фотоперетворювачі із шаром  $\text{Cu}_2\text{O}$  мають значно нижчі значення ККД ( $\eta = (2,57\text{--}7,03)\%$ ).

У роботі також проведено дослідження впливу фізико-технологічних умов отримання плівок  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  методом пульсуючого спреї-піролізу на їх структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні властивості для оптимізації характеристик із метою подальшого використання як базових шарів ФЕП. Синтезовано наноструктурований матеріал на основі наночастинок  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  колоїдним методом та досліджено вплив його елементного складу на структурні та оптичні властивості плівок. Як результат, встановлено оптимальні технологічні режими одержання плівок з властивостями, придатними для приладового використання у СЕ.

Крім того, у роботі автором створено прототип ФЕП із структурою  $\text{ITO} / n\text{-Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O} / p\text{-CuO} / \text{Cu}$  та виміряні його темнові вольт-амперні характеристики за різних температур. Визначено параметри гетеропереходу та механізми струмопереносу.

### **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 викладенням оригінальних досліджень, що містять новітній матеріал із дослідження структурних, оптичних, фотоелектричних властивостей

напівпровідникових плівок і наночастинок та розробки на їх основі функціональних елементів і конструкцій ФЕП третього покоління.

У першому розділі проведений літературний огляд, в якому розглянуті основні фізичні властивості сполук  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xO$ ,  $CuO$  та показано їх перспективність застосування у приладах нано-, опто-, мікроелектроніки, сенсорики, геліоенергетики. Розглянуті новітні методи отримання плівок та синтезу наночастинок. Подано сучасний стан досліджень структурних, оптичних, електричних властивостей цих плівок і наночастинок, а також характеристики ФЕП на їх основі. Показано шляхи підвищення ефективності приладів на основі вказаних матеріалів.

У другому розділі «Методика і техніка експериментальних досліджень» надана інформація про використані в роботі методики отримання плівок  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $CuO$ , твердого розчину  $Zn_{1-x}Mg_xO$  та наночастинок  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , методи моделювання, розрахунку оптичних і рекомбінаційних втрат у ФЕП, методи дослідження структури, фазового складу, оптичних і електричних властивостей цих матеріалів, що базуються на застосуванні апаратури і методів мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, спектрофотометрії пропускання, відбиття та поглинання, раманівської спектроскопії.

Третій розділ «Оптимізація конструкції тонкоплівкових фотоперетворювачів третього покоління з поглинальним шаром оксиду міді» присвячений моделюванню та оптимізації фотоелектричних параметрів СЕ, а саме, квантового виходу, струму короткого замикання та ефективності за допомогою програмного середовища SCAPS та шляхом оцінки оптичних і рекомбінаційних втрат у структурі фотоперетворювачів.

Спершу подано узагальнені залежності фактора заповнення ВАХ і ККД СЕ з конструкціями  $ZnO:Al / Zn_{1-x}Mg_xO / CuO$  і  $ZnO:Al / Zn_{1-x}Mg_xO / Cu_2O$ , від робочої температури, товщини поглинального і віконного шарів приладів та вмісту магнію у твердому розчині  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , одержані з використанням програмного пакета SCAPS. У результаті моделювання фізичних процесів у приладах було визначено оптимальні конструктивні, технологічні та експлуатаційні параметри, що можуть забезпечити максимальну ефективність таких фотоперетворювачів.

У подальшому вперше було визначено вплив оптичних та рекомбінаційних втрат у допоміжних шарах розглянутих ФЕП з фронтальними прозорими струмопровідними контактами ІТО ( $ZnO:Al$ ) на їх основні робочі характеристики (квантовий вихід, густину струму короткого замикання, ефективність). Було визначено втрати на відбиття світла, як з урахуванням, так і без урахування втрат на поглинання світла в допоміжних шарах досліджуваних приладів. Встановлено, що найменші оптичні втрати були характерні для ФЕП із конструкцією  $ZnO:Al / ZnO / CuO$  ( $T = 88,84\%$ ), при цьому при типових

товщинах віконного шару 25–100 нм використання більш широкозонного матеріалу ( $Zn_{1-x}Mg_xO$ ) замість  $ZnO$  приводить до зростання коефіцієнта пропускання структури, перш за все, у короткохвильовій області спектра. Ця тенденція є справедливою при застосуванні як традиційного струмопровідного шару ІТО, так альтернативного  $ZnO:Al$  товщиною 100–200 нм.

Як результат встановлено, що з досліджених конструкцій ФЕП найкращі характеристики мають прилади з поглинальним шаром  $CuO$  ( $\eta = (11,31–19,12)\%$ ), одночасно найбільші значення ефективності показав СЕ із струмознімальним шаром  $ZnO:Al$  та віконним шаром  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $\eta = 19,12\%$  за товщини  $d_{AZO} = 100$  нм). Фотоперетворювачі із поглинальним шаром  $Cu_2O$  мають значно нижчі значення ККД ( $\eta = (2,57–7,03)\%$ ),

Останні два розділи містять результати досліджень, морфології поверхні структурних, субструктурних, оптичних та електричних властивостей плівок оксидів  $Mg$ ,  $Zn$ ,  $Cu$ , нанесених методом спреї-піролізу, та наночастинок твердого розчину  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , синтезованих колоїдним методом.

**Четвертий розділ** присвячений вивченню морфологічних особливостей, структурних властивостей та елементного складу шарів. В результаті досліджень знайдені оптимальні технологічні параметри (температура підкладки, об'єм розпиленого прекурсора, концентрація) для досягнення необхідних морфологічних та структурних показників плівкових шарів.

**П'ятий розділ** присвячений дослідженню оптичних характеристик плівок і наночастинок твердого розчину  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , а також електричних властивостей і механізму струмоперенесення в гетеропереході  $n-Zn_{1-x}Mg_xO / p-CuO$ . Зокрема, дослідження плівок методом спектроскопії дало можливість встановити необхідні температури підкладки, при яких утворюються плівки, що мають найвищу пропускну здатність.

Визначено, що коефіцієнт ідеальності досліджених гетеропереходів змінюється в діапазоні  $A = 8,07–8,26$ . Знайдені з ВАХ значення висоти потенціального бар'єра на гетеропереходів  $U_{k0} = (0,729–0,745)$  еВ, що є досить близькі до розрахованих в роботі теоретично.

Визначено механізми струмоперенесення в гетеропереході  $n-Zn_{1-x}Mg_xO / p-CuO$ : при напрузі зміщення  $U < 0,5$  В реалізується емісійно-рекомбінаційний механізм перенесення носіїв струму, який при  $U > 0,5$  В змінюється на тунельно-рекомбінаційний.

### **Новизна результатів**

До отриманих нових наукових результатів відносяться наступні:

1. У результаті моделювання процесів фотоперетворення світла в СЕ на основі гетеропереходу  $n-Zn_{1-x}Mg_xO / p-Cu_xO$  з використанням програмного пакета SCAPS та фізичних процесів, пов'язаних з оптичними й рекомбінаційними втратами в таких приладах, уперше встановлено, що

максимальну ефективність мають фотоперетворювачі із віконним шаром із твердого розчину  $Zn_{1-x}Mg_xO$  за умови, що  $x \sim 0,3$ . Визначено вплив оптичних та рекомбінаційних втрат на густину струму короткого замикання й ефективність перетворення сонячної енергії приладом.

2. Уперше визначено вплив фізико-технологічних параметрів нанесення тонких плівок  $MgO$  з використанням вихідного розчину, що містив хлорид магнію, методом пульсуючого спреї-піролізу на їх структурні, субструктурні, оптичні властивості. Встановлені оптимальні умови одержання плівок із контрольованими і відтворюваними характеристиками, придатними для приладового використання.

3. Визначено вплив структурно-фазового стану плівок  $MgO$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  та  $CuO$  на їх оптичні характеристики (спектральні залежності коефіцієнтів пропускання і поглинання, ширину забороненої зони матеріалу, коефіцієнти заломлення й екстинкції тощо). Показано, що шари оксидів мають високі значення коефіцієнта пропускання (80–90 %), розраховано оптичну ширину 33 зразків  $Zn_{1-x}Mg_xO$  залежно від вмісту магнію.

4. На основі узагальнених даних про моделювання рекомбінаційних та оптичних втрат, структурних і субструктурних характеристик, фазового складу та оптичних властивостей створено прототип фотоперетворювачів із конструкцією  $ITO / n-Zn_{1-x}Mg_xO / p-CuO / Cu$  та виміряні його темнові ВАХ при різних температурах. Визначено коефіцієнт ідеальності ВАХ, значення висоти потенціального бар'єра на гетеропереході, що виявилися досить близькими до розрахованих теоретично на основі аналізу побудованої зонної діаграми переходу.

### **Практичне значення одержаних результатів**

– Одержані з результатів дослідження дані про кристалічну структуру, субструктурні особливості, а також морфологію поверхні тонких шарів  $MgO$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  та  $CuO$ , їх електрофізичні та оптичні характеристики залежно від фізико-технологічних режимів осадження мають фундаментальне значення та сприяють подальшому розвитку основ матеріалознавства бінарних оксидних сполук і твердих розчинів на їх основі.

– Розроблена в рамках виконання дисертаційної роботи автоматизована лабораторна установка дозволяє отримувати тонкі шари сполук оксидів металів і твердих розчинів різного хімічного складу та гетеропереходи на їх основі як в атмосфері, так і в газовому середовищі з контрольованими властивостями для приладового використання.

– Проведені розрахунки рекомбінаційних та оптичних втрат світла, моделювання основних робочих характеристик сонячних елементів на основі гетеропереходу  $n-Zn_{1-x}Mg_xO / p-CuO$  із струмознімальними шарами

*n*-ІТО (ZnO:Al) можуть бути використані в подальшому для підвищення їх ефективності.

#### **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 відображені у 31 науковій праці, в тому числі 11 статей у наукових виданнях (з них 6 у матеріалах конференцій), 8 з яких включено до БД Scopus та/або Web of Science, та 2 патенти України на корисну модель. Основні наукові результати були представлені на багатьох міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях, що свідчить про надійність отриманих здобувачем даних та інтерес до даної роботи.

#### **Зауваження до роботи**

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

1. В розділі 2, виконуючи моделювання фотоелектричних характеристик сонячних елементів варто було звернути увагу на різну швидкість рекомбінації на гетеромежі в об'ємі напівпровідників та на контактах для різних пар сполук, що дозволило б встановити величину впливу цього параметру на ефективність фотоперетворювачів.

2. В тексті дисертації не пояснюється ефект значно меншої ширини забороненої зони у плівках MgO відносно масивного матеріалу. Автор вказує, що ширина забороненої зони змінюється внаслідок збільшення розміру кристалітів та зменшення кількості структурних дефектів. Але в цьому випадку ширина забороненої зони повинна зростати, наближуючись до значення в масивному матеріалі.

3. В дисертації відсутнє пояснення вибору концентрації при синтезі наночасток на рівні 0–20 ат.% з різним кроком.

4. На жаль, в даній дисертаційній роботі автору не вдалося отримати робочий прототип фотоперетворювача із запропонованими оптимальними конструкціями, що було б важливо для підтвердження вагомості проведених досліджень.

5. Наведені в роботі залежності фізичних величин, отримані експериментальних досліджень (наприклад на рисунку 6 автореферату та на рисунку 4.16 дисертації, с. 145) не відображають похибку дослідження.

6. В дисертації зустрічаються вирази з використанням англійської мови, у деяких випадках якість рисунків недостатня (наприклад рисунки 1.5 та 3.9), використовуються несистемні одиниці та наявні деякі граматичні помилки.

### Висновки

Зазначені вище зауваження, не впливають на загальну оцінку якості дисертаційної роботи Д'яченка О. В. в цілому та принципово не знижують позитивного враження від роботи, достовірності результатів та їх практичної цінності. Дана дисертаційна робота є завершеною науковою працею, виконаною на достатньому кваліфікаційному рівні.

Основні результати роботи відображені у достатній кількості публікацій, достатньо повно проведено апробацію основних наукових результатів роботи на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Автореферат повністю відповідає змісту дисертаційної роботи та достатньо повно розкриває суть і новизну отриманих результатів.

За ознаками наукової новизни, актуальності тематики, обґрунтованості висновків з проведених досліджень та повноти отриманих результатів, а також їх практичної цінності вважаю, що дисертаційна робота «Оптимізація структурних, електричних та оптичних характеристик шарів тонкоплівкових сонячних елементів на основі оксидів Mg, Zn, Cu, отриманих спреї-піролізом» задовольняє встановленим вимогам ДАК МОН України щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата наук (пп. 9, 11 та 12 «Порядку присудження наукових ступенів»), а здобувач, Д'яченко Олексій Вікторович, заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – «фізика приладів, елементів і систем».

Офіційний опонент:

доктор технічних наук, доцент  
завідувач кафедри фізичного матеріалознавства  
для електроніки та геліоенергетики  
Національного технічного університету  
«Харківський політехнічний інститут».

Зайцев Р. В.



Підпис Зайцева Р.В.  
ЗАСВІДЧУЮ:  
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР  
НАЦІОНАЛЬНОГО-ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"  
Заковоротний О.Ю.  
" 11 " 06 20 19 р.