

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Шамардіна Артема Володимировича

«Оптимізація властивостей плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$, отриманих спреї-піролізом, для сонячних елементів третього покоління»,

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

Актуальність роботи. Четвертинна напівпровідникова сполука $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) з кінця 2000-х років розглядається як перспективна альтернатива відомим матеріалам поглинальних шарів плівкових сонячних елементів, як $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) і CdTe , оскільки останні складаються з токсичного металу кадмію і рідкісних металів індію, галію та телуру, що є головною перешкодою для їх використання у майбутньому. На відміну від CIGS та CdTe , складові компоненти CZTS нетоксичні та широко розповсюджені в земній корі, сполука є прямозонною з шириною забороненої зони $E_g \approx 1,5$ еВ, має високий коефіцієнт оптичного поглинання ($\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$) у видимих та близьких інфрачервоних спектральних діапазонах та *p*-тип провідності. Згідно теоретичних розрахунків максимальний ККД сонячних елементів на основі CZTS може досягати значень у понад 30%, однак на цей час практична рекордна ефективність плівкових фотоперетворювачів не перевищує 12,61 %. Низькі значення ККД викликані вузькою областю рівноважного стану CZTS на фазовій діаграмі, що веде до відхилення складу сполуки від стехіометричного та виникнення великої кількості структурних дефектів, які формуються під час росту плівок та виступають у ролі рекомбінаційних центрів. Це призводить до швидкої рекомбінації неосновних носіїв заряду, що виникають під час освітлення, і, як результат, до низької напруги холостого ходу приладів.

Підвищення ефективності сонячних елементів на основі плівок CZTS вимагає комплексного дослідження впливу фізико- і хіміко-технологічних умов осадження та післяростового оброблення на структурні, субструктурні, електрофізичні та оптичні характеристики таких шарів. Крім того підвищення ефективності може бути здійснено за допомогою розроблення концептуально нових підходів до створення гетероструктур на основі сполуки CZTS.

Цікавими у даній дисертаційній роботі є нові підходи для поліпшення кристалічної якості спреї-осаджених шарів CZTS шляхом їх післяростового лазерного відпалу та підвищення ефективності сонячних елементів на основі CZTS шляхом часткової контрольованої заміни атомів Sn на Ge у сполуці. Потрібно зазначити, що такі підходи на даний час зовсім не вивчені.

Все вищенаведене свідчить про значну актуальність представленої дисертаційної роботи здобувача Шамардіна Артема Володимировича.

Загальна оцінка роботи. У роботі дисертантом було проведено комплексне дослідження впливу різних фізико- і хіміко-технологічних умов нанесення плівок CZTS і $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ (CZTGeS) методом спреї-піролізу та впливу післяростового лазерного відпалу шарів CZTS на їх структурні, субструктурні, оптичні, електрофізичні властивості та елементний склад. За результатами експериментальних досліджень визначено умови синтезу однофазних плівок CZTS методом спреї-піролізу та вивчено вплив лазерної обробки на фізичні властивості отриманих шарів. Встановлено, що плівки CZTS, осаджені при температурі підкладки $T_S = 620 \pm 3$ К з підвищеною молярною концентрацією сірки у початковому прекурсорі (0,08 M) мали оптимальні характеристики для виготовлення сонячних перетворювачів. Також у роботі розроблено методику легування плівок CZTS атомами Ge для синтезу сполуки CZTGeS та проведено дослідження механізмів часткового заміщення атомів Sn на атоми Ge при різних температурах росту плівок CZTGeS.

Крім того, на основі оптимальних режимів одержання плівок CZTS були створені модельні зразки сонячних елементів та у спеціалізованому програмному середовищі на основі отриманих експериментальних результатів розроблено модель роботи таких приладів. Більш того, дисертантом було досліджено вплив оптичних втрат у віконних шарах приладу та проведено моделювання світлових ВАХ сонячних елементів на основі плівок CZTGeS з різною концентрацією атомів Ge і Sn, а також визначено вплив зміни матеріалу буферних шарів та енергії роботи виходу електрону тильного контактного шару на основні фотоелектричні характеристики приладів, серед яких напруга холостого ходу, густина струму короткого замикання, фактор заповнення ВАХ, квантова ефективність та ефективність фотоперетворення.

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 CZTS і CZTGeS та показано їх перспективу застосування у приладах геліоенергетики. Розглянуті різноманітні невакуумні методи отримання плівок CZTS і CZTGeS та створення приладових структур на їх основі. Подано сучасний стан досліджень післяростової лазерної обробки сполуки CZTS. Показано головні проблеми сонячних елементів на основі CZTS та продемонстровані шляхи підвищення їх ефективності фотоперетворення.

У другому розділі «Методика і техніка експериментальних досліджень» надана інформація про використані в роботі методики одержання плівок CZTS і CZTGeS, методику післяростової лазерної обробки шарів CZTS, методи дослідження структури, фазового складу, оптичних і електрофізичних властивостей цих матеріалів, що базуються на застосуванні апаратури і методів растрової електронної мікроскопії, просвічувальної електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, енергодисперсійної спектрометрії, вторинно-іонної мас-спектрометрії, атомно-силової мікроскопії, раманівської і оптичної спектроскопії, а також електричних вимірювань. Представлені методики розрахунку оптичних втрат та визначення основних робочих характеристик фотоперетворювачів на основі шарів CZT(Ge)S та конструкцією «substrate». Продемонстрована методика моделювання фізичних процесів у сонячних елементах, що використана для визначення основних робочих характеристик приладів та прогнозування їх потенціалу.

Третій розділ «Морфологія поверхні, хімічний склад та оптичні характеристики плівок CZTS і CZTGeS, одержаних методом спреї-піролізу» присвячений вивченню морфологічних та оптичних характеристик плівок CZTS і CZTGeS, а також їх елементного складу. Було встановлено, що низькі температури підкладки $T_s = (520-570) \pm 3$ К створюють умови для утворення плівок з тріщинами на поверхні. Підвищення температури підкладки до ($T_s = 620 \pm 3$ К) сприяє утворенню плівок з рівномірною за площею поверхнею без видимих масштабних дефектів та точкових включень. Плівки після лазерного відпалу мають пористу структуру з зернами округлої форми на поверхні. Показано, що з підвищенням температури підкладки концентрація сірки у плівках CZTS зменшується. У плівках, осаджених при температурах ($T_s = 620 \pm 3$ К), надлишок сірки випаровувався під час лазерного відпалу, що відчутно покращує стехіометрію матеріалу.

За результатами дослідження сполуки CZTGeS було встановлено, що при температурах осадження ($T_s = 670 \pm 3$ К) і ($T_s = 695 \pm 3$ К) на поверхні плівок формувались глибокі кратери. У температурній області ($T_s = (620-645) \pm 3$ К) розмір кристалітів у отриманих шарах не перевищував (16-17) нм. Аналіз елементного складу плівок CZTGeS показав, що вони були збагаченими на Cu і Zn, але збідненими на S. Максимальне значення відношення $C_{Ge}/C_{(Ge+Sn)}$ спостерігали у плівці, осадженій при ($T_s = 620 \pm 3$ К). Визначені структура та хімічний розподіл елементів сонячних елементів на основі шарів CZTS. Було встановлено, що модельні зразки приладів мали структуру n-Al:ZnO/n-ZnO/n-CdS/p-CZTS/Mo/скло, яка відповідає заданій конструкції приладу, однак у кожному приладі відбувається дифузія атомів тильного контактного шару Mo в шар CZTS з формуванням сполуки MoS_x на гетеромежі.

У останньому підрозділі наведені результати визначення оптичних властивостей плівок CZT(Ge)S. Оптична ширина забороненої плівок CZTS, отриманих при ($T_S = (520-620)\pm 3$ K), змінювалась від 1,6 еВ до 2,11 еВ, що пов'язано з малими розмірами ОКР у матеріалі, які близькі до радіусу Бора CZTS. Для плівок CZTS, отриманих при ($T_S = (720-820)\pm 3$ K) значення ширини забороненої зони знаходились у діапазоні від 2,14 еВ до 2,28 еВ, що може бути пояснено наявністю в шарах домішкових вторинних фаз зі значно більшими значеннями ширини забороненої зони, ніж у CZTS. Діапазон значень ширини забороненої зони для плівок CZTGeS складав від 1,84 до 1,89 еВ при ($T_S = (595-695)\pm 3$ K).

Четвертий розділ «Фазовий склад та субструктурні характеристики плівок CZT(Ge)S, одержаних методом спреї-піролізу» присвячений встановленню закономірностей структуро- і фазоутворення шарів CZTS і CZTGeS, одержаних при різних фізико-технологічних умовах нанесення та після лазерного відпалу. В результаті досліджень знайдені оптимальні технологічні параметри (молярна концентрація сірки у розчині, температура підкладки, тиск газу-носія прекурсору, об'єм прекурсору на 1 плівку, відстань від сопла розпилювача до підкладки), а також параметри лазерного відпалу (інтенсивність лазерного випромінювання, довжина імпульсу променя, швидкість пересування зразка) для формування однофазних плівкових шарів високої кристалічної якості придатних для створення фотоперетворювачів на їх основі.

П'ятий розділ «Електричні властивості плівок CZTS і CZTGeS, фоточутливих структур на їх основі та моделювання основних робочих характеристик відповідних плівкових сонячних елементів» присвячений дослідженню електричних властивостей плівок CZTS і CZTGeS, робочих характеристик модельних зразків сонячних елементів на основі шарів CZTS, розрахунку оптичних втрат у прототипах приладів та числовому моделюванню їх роботи на основі шарів CZTGeS з різною концентрацією атомів Sn і Ge. Зокрема, було показано, що додавання у сполуку CZTS атомів германію зменшує питомий опір плівок та суттєво збільшує концентрацію носіїв заряду, однак зменшує їх рухливість. Були визначені потенційні втрати ефективності фотоперетворення сонячних елементів та проведене числове моделювання їх основних робочих характеристик. У програмному середовищі автором були відтворені результати експериментальної ВАХ від модельного зразка сонячного елемента враховуючи розраховані спектри абсорбції для CZTS, а також коефіцієнт оптичних втрат. Отримана ВАХ відтвореної моделі співпадала з реальною на 81 %.

За результатами проведеного числового моделювання роботи приладів було встановлено, що додавання атомів Ge у сполуку CZTS збільшує напругу холостого ходу та струм короткого замикання. Показано, що збільшення енергії

роботи виходу електрона тильного контактного шару від 4,75 до 5,50 еВ сприяє зростанню ККД для усіх вибраних конструкцій сонячних елементів, що викликано зменшенням потенційного бар'єру для більшості носіїв заряду, що утворюється в приконтактному шарі напівпровідник/метал та фізичними процесами, які протікають у гетеропереходах під дією сонячного випромінювання.

Новизна результатів.

До отриманих нових наукових результатів відносяться наступні:

1. Уперше проведено комплексне дослідження фазового складу, структурних, субструктурних, оптичних, електричних характеристик і елементного складу плівок CZTS, одержаних методом спреї-піролізу у широкому діапазоні температур підкладки T_S від (520 ± 3) К до (820 ± 3) К, та встановлено фізико-та хіміко-технологічні умови їх осадження у стабільній тетрагональній модифікації з фазою кестерит придатних для створення приладових структур. Встановлено, що температура підкладки ($T_S = 620\pm 3$ К) та розчин початкового прекурсору, перенасичений сіркою у 1,6 рази (0,08M), сприяють утворенню шарів CZTS з оптимальними характеристиками для створення сонячних елементів.

2. Уперше показано, що за рахунок наносекундного лазерного відпалу плівок CZTS (Nd:YAG лазер; $\lambda = 532$ нм; інтенсивність $I \leq 17,5$ МВт/см²), які нанесені методом спреї-піролізу при температурі підкладки $T_S = (520-620)\pm 3$ К, у відпалених шарах сполуки стабілізується стехіометричний склад, відбуваються процеси рекристалізації, агломерації і коалесценції матеріалу.

3. Уперше розроблено методику синтезу сполуки CZTGeS з використанням нетоксичного з'єднання GeO_2 у вигляді водного розчину та визначені механізми заміщення атомів Sn атомами Ge у кристалічній ґратці CZTGeS при нанесенні плівок методом спреї-піролізу. Визначені оптимальні температурні режими для отримання шарів CZTGeS придатних для використання у приладових структурах.

4. Уперше встановлено вплив матеріалу буферних шарів (CdS, ZnS, ZnMgO, SnS_2) та енергії роботи виходу електрону тильного контактного шару на напругу холостого ходу, густину струму короткого замикання, фактор заповнення ВАХ, квантову ефективність та ефективність фотоперетворення у сонячних елементах на основі плівок CZTGeS із різною концентрацією атомів Sn і Ge, отриманих методом спреї-піролізу. Показано, що використання буферного (ZnS) і поглинального ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}\text{S}_4$) шарів та металів (Pd, Ir, Pt), як тильних контактів, підвищує ефективність фотоперетворення приладу у понад 20 разів у порівнянні з експериментальними значеннями неоптимізованих структур.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Створений та захищений патентом спосіб отримання тонких шарів в полікристалічних плівках CZTS, отриманих методом спреї-піролізу, з високим ступенем кристалічності, покращеною морфологією поверхні, збільшеним розміром кристалітів та оптимальним стехіометричним складом шляхом післяростового лазерного відпалу, може бути використаний як один з етапів технологічного процесу створення сонячних елементів з відносно високим ККД.

2. Розроблена методика та встановлені зв'язки між фізико- та хіміко-технологічними умовами нанесення плівок CZT(Ge)S та їх структурними, субструктурними, оптичними, електричними характеристиками і елементним складом можуть бути використані для створення приладів з високою ефективністю фотоперетворення світла та низькою собівартістю.

3. Досліджений механізм заміщення атомів Sn на Ge в кристалічній ґратці під час росту плівок CZTGeS дозволяє оптимізувати технологічний процес осадження шарів приладового призначення.

4. Розроблена модель роботи сонячних елементів на основі поглинальних шарів CZTS і CZTGeS, одержаних методом спреї-піролізу, може бути використана для оптимізації основних робочих характеристик реальних приладів, з метою досягнення ними максимально можливих теоретичних значень.

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 дисертаційної роботи відображені у 5 публікаціях, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection, з яких 2 статті у журналах, що входять у квартилі Q1 і Q2, 3 статті у матеріалах Міжнародних наукових конференцій, 1 патент на корисну модель та 4 тези доповідей.

Зауваження до роботи

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

1. Результати вимірювання електричних властивостей плівок CZTS, а саме об'ємної концентрації носіїв заряду, рухливості і опору, які представлені у Таблиці 5.1, на жаль не включають у себе результатів вимірювання для плівок CZTS, нанесених у температурному діапазоні температури підкладки ($T_S = (520-620) \pm 3$ K). Визначення таких параметрів для даної серії плівок було б корисним з огляду на те, що автор у висновках визначив оптимальний температурний режим для нанесення шарів CZTS, який складав ($T_S = 620 \pm 3$ K).

2. У дисертаційній роботі (Таблиця 5.2 і 5.3) присутні параметри для вибраних поглинальних шарів CZTS і CZTGeS, які використовувались при моделюванні робочих характеристик сонячних елементів. Виникає запитання, чому автор вибрав товщини для шару CZTS 800 нм, яка також відповідає товщині поглинального шару створеного модельного зразка, а для шару CZTGeS 1 мкм, в той час як літературні дані та експериментальні результати попередніх досліджень інших авторів вказують на оптимальну товщину для таких шарів 1,5-2,0 мкм. На жаль, в тексті роботи фактично відсутні пояснення цього вибору. При моделюванні доцільно було б розширити цей діапазон і знайти границю, до якої товщина шару могла бути оптимально збільшена, оскільки це суттєво полегшало б технологічні умови отримання однорідного якісного поглинального шару.

3. При визначенні оптимальних параметрів нанесення плівок викликає сумнів застосування автором як основного, такого суто технологічного параметру, як “об’єм розпиленого прекурсору”. Цей параметр не може бути об’єктивним, оскільки він прив’язаний до конкретних розмірів камери для розпилення і підкладки. Доцільніше було б застосовувати та визначати більш фізичний параметр “товщина отриманого шару”.

4. У дисертаційній роботі показаний цікавий підхід до поліпшення кристалічної якості полікристалічних спреї-нанесених шарів CZTS шляхом їх післяростового лазерного відпалу, однак автор, на жаль, не продемонстрував жодного прототипу сонячного елемента із використанням запропонованих технік або, принаймні, застосування тієї самої запропонованої методики у числовому моделюванні, щоб перевірити, чи здатний такий підхід покращити робочі характеристики сонячних елементів. Це було би дуже корисно з прикладної точки зору.

5. За результатами числового моделювання автор отримав максимально можливу на плівках CZTGeS ефективність фотоперетворення 2,27 %, що є достатньо низьким значенням для застосування подібних шарів у геліоенергетиці. На жаль, у тексті дисертаційної роботи представлені пояснення причин такої низької ефективності, однак майже відсутні пояснення можливих шляхів вирішення цих проблем. Однак ця задача, напевно, буде реалізовуватись вже на наступних етапах роботи.

Зазначені вище зауваження, однак, 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 Шамардіна А.В. 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 «Оптимізація властивостей плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$, отриманих спреї-піролізом, для сонячних елементів третього покоління» 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 і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» МОН України щодо кандидатських дисертацій, а її автор, Шамардін Артем Володимирович, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – «фізика приладів, елементів і систем».

Офіційний опонент,
доктор технічних наук, старший дослідник,
завідувач кафедри фізичного матеріалознавства
для електроніки та геліоенергетики
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»

Роман ЗАЙЦЕВ

Підпис Зайцева Р.В. засвідчую:

Вчений секретар
Національного технічного
університету «Харківський
політехнічний інститут»



Олександр ЗАКОВОРОТНИЙ