

## 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»

Дисертаційна робота Шамардіна Артема Володимировича присвячена встановленню загальних закономірностей формування структурно-фазового стану та електрофізичних властивостей плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  і  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$ , отриманих методом спреї-піролізу, у залежності від різних фізико- та хіміко-технологічних умов осадження та післяростового лазерного відпалу для використання у сонячних елементах третього покоління; визначенні впливу оптичних втрат, концентрації складових елементів у поглинальних шарах  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  і  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$ , зміни матеріалів буферних і контактних шарів на основні фотоелектричні характеристики сонячних елементів створених з їх використанням.

**Актуальність теми** дисертаційної роботи 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 використані для створення фотоперетворювачів – альтернативних джерел енергії. Однак незважаючи на значні перспективи застосування фотогальванічних технологій, їх впровадження в повсякденне життя прогресує повільно. Значною мірою це пов'язано зі складністю технологічних процесів та високою вартістю виготовлення. Протягом багатьох років панівне становище на ринку займають сонячні модулі першого покоління – на основі кремнієвих пластин (понад 90%). Однак витрати на їх виготовлення зазвичай складають понад 50% загальної вартості готового пристрою. Стрімке зростання попиту та перехід до більш масштабних інженерних систем створює певний тиск на існуючі технології виробництва. Зважаючи на це, відсоток тонкоплівкових сонячних елементів на основі напівпровідників поступово збільшується. У теперішній час сталого розвитку набули плівкові фотоперетворювачі другого покоління, які використовують у своїх конструкціях напівпровідникові сполуки  $\text{CdTe}$ ,  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{S},\text{Se})_2$  і  $\text{GaAs}$  та демонструють ефективність до 26 %. На жаль, вони містять, або токсичний метал кадмій, або рідкісні і дорогі метали індій, галій і телур, що є головною перешкодою для їх широкого використання. Альтернативою цим матеріалам розглядають напівпровідникову сполуку  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , яка є екологічно безпечною, має кращі фізичні властивості у

порівнянні із традиційними матеріалами, а також дозволяє створювати шари приладів, використовуючи суттєво дешевші методи, зокрема техніку спреї-піролізу. Вона привертає значну увагу, оскільки за допомогою цієї технології можна легко масштабувати виробництво, вона проста у реалізації, має високу керованість параметрів та складається з дешевого технологічного обладнання.

Актуальність даної дисертаційної роботи також підтверджується тим, що вона виконувалась в рамках 2-х держбюджетних тем та 3-х індивідуальних довгострокових наукових грантів здобувача (23 місяці) у закордонних університетах Латвії і Словаччини.

### **Новизна і наукова цінність результатів.**

У дисертаційній роботі отримано ряд нових наукових результатів, що сприяють подальшому розвитку основ матеріалознавства фотоперетворювачів енергії. Автором були встановлені загальні закономірності формування структурно-фазового стану та електрофізичних властивостей плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$ , отриманих методом спреї-піролізу, у залежності від різних фізико- та хіміко-технологічних умов осадження та післяростового лазерного відпалу для використання у сонячних елементах третього покоління. Крім того, були визначені вплив оптичних втрат, концентрацій атомів Ge і Sn у поглинальному шарі  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$ , різних матеріалів буферних шарів (CdS, ZnS, ZnMgO,  $\text{SnS}_2$ ) та зміни енергії роботи виходу електрона тильного контактного шару на основні фотоелектричні характеристики досліджуваних сонячних елементів. Визначено оптимальні параметри для оптимізації конструкції таких приладів з покращеними робочими характеристиками.

Відзначу найбільш важливі, з моєї точки зору, результати, одержані в дисертаційній роботі, що складають **наукову новизну**:

1. Встановлено фізико-технологічні умови отримання однофазних високотекстурованих та суцільних плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  з оптимальними розмірами областей когерентного розсіювання, низьким рівнем мікродеформацій, мікронапружень, густиною дислокацій та оптимізованою стехіометрією, придатних для приладового використання у фотоперетворювачах. Вперше показано, що початковий прекурсор, перенасичений сіркою у 1,6 рази (0,08M), має суттєвий вплив при оптимізації структурних параметрів плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  приладового призначення. Перенасичення сіркою початкового прекурсору дозволяє наблизити параметри сталих ґратки  $a$  та  $c$  до 0,5429 нм та 1,0819 нм, відповідно, що є близьким до значень масивного зразка  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

2. Уперше проведено детальний аналіз впливу лазерного відпалу з використанням наносекундного Nd: YAG лазера з довжиною хвилі  $\lambda=532$  нм на

елементний склад, структурні та субструктурні характеристики плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , нанесених при різних температурах підкладки методом спреї-піролізу. Встановлено, що лазерний відпал поліпшує кристалічну якість плівок та сприяє заліковуванню їх зовнішніх поверхневих дефектів шляхом агломерації та коалесценції матеріалу.

3. Уперше детально вивчено механізми та розроблено методику легування плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  атомами Ge шляхом часткового заміщення атомів Sn у кристалічній ґратці сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , отриманої методом спреї-піролізу. Досліджено вплив температури на морфологію поверхні, структурні, субструктурні, оптичні властивості та хімічний склад.

4. Уперше встановлено вплив зміни матеріалу буферних шарів ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnMgO}$ ,  $\text{SnS}_2$ ) та енергії роботи виходу електрону тильного контактного шару на напругу холостого ходу, густину струму короткого замикання, фактор заповнення ВАХ та на ефективність фотоперетворення у сонячних елементах на основі плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$  із різною концентрацією атомів Sn і Ge отриманих методом спреї-піролізу. Як результат, встановлено оптимальну структуру і конструкції приладів з базовим шаром  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$

#### **Достовірність результатів та ступінь обґрунтованості наукових положень.**

Достовірність отриманих результатів зумовлена використанням сучасних методів дослідження матеріалів, таких як растрова електронна мікроскопія, просвічувальна електронна мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз, енергодисперсійна спектрометрія, вторинна-іонна мас-спектрометрія, атомно-силова мікроскопія, раманівська та оптична спектроскопія; електричні вимірювання. Для післяростової обробки плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  використовувався метод скануючого лазерного відпалу. Для чисельного моделювання використовувалось спеціалізоване програмне середовище SCAPS-1D.

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.**

Розроблена методика та установлені зв'язки між фізичними та хімічними умовами синтезу плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$  та структурними, субструктурними, опто-електричними властивостями і елементним складом можуть бути використані для створення сонячних елементів з високою ефективністю фотоперетворення та низькою собівартістю.

Досліджений механізм часткового заміщення атомів Sn на Ge в кристалічній ґратці під час росту плівки дозволяє оптимізувати технологічний процес осадження плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$  приладового призначення.

Створений спосіб отримання тонких шарів в полікристалічних плівках  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , отриманих методом спреї-піролізу, з високим ступенем кристалічності, покращеною морфологією поверхні, збільшеним розміром кристалітів та оптимальним стехіометричним складом шляхом післяростового лазерного опромінення, може бути використаний в якості одного з етапів технологічного процесу для створення приладів геліоенергетики з високим ККД.

Розроблена у програмному забезпеченні SCAPS-1D модель роботи сонячного елемента на основі плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  та  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$ , одержаних методом спреї-піролізу, може бути використана для визначення робочих характеристик приладів, з метою досягнення ними максимально можливих теоретичних значень.

#### **Апробація результатів дисертації. Публікації.**

Основні наукові результати роботи доповідалися і представлялися на Міжнародних та Всеукраїнських конференціях. Результати дисертації відображені у 5 працях, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection, з яких 2 статті у журналах, що входять у кuartилі Q1 і Q2, 3 статті у матеріалах Міжнародних наукових конференцій, 1 патент на корисну модель та 4 тези доповідей.

За своєю структурою дисертаційна робота Шамардіна А.В. складається з п'яти 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 щодо одержання однофазних текстурованих плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}$  і  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$  та фоточутливих гетероперехідних структур на їх основі. Крім того, отримані експериментальні результати, були додатково доповнені числовим моделюванням, яке дозволило оптимізувати виготовлені прилади і підвищити їх ефективність.

#### **Зауваження по дисертаційній роботі та автореферату.**

Не зважаючи на значний обсяг отриманих результатів та ряд нових ідей, представлена дисертаційна робота має ряд недоліків, які заслуговують на обговорення:

1) У частині рентгеноструктурного аналізу плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , нанесених при  $T_S = (520-620) \pm 3$  К, вимірювання рентгенограм (Рисунок 4.1 дисертації) починаються з 20 градусів кута  $2\theta$ , що марно через те, що на 20 градусі

виявляються три піки, характерні лише для структури кестеритового типу  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , а також багато малих піків, що належать до фази  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  або  $\text{ZnS}$ . Таким чином, вимірювання XRD повинно містити дифракційний пік, розташований під кутом нижче 20 градусів.

2) У підрозділі 4.2 дисертації та авторефераті автор стверджує, що при температурі підкладки  $670 \pm 3$  K та  $695 \pm 3$  K у плівках  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$  атоми Ge починають заміщувати атоми Sn у решітці, і параметри решітки, зокрема відстань між атомами, через це зменшуються. У той же час оскільки вміст атомів Sn, особливо у плівці, нанесеній при  $695 \pm 3$  K, суттєво вищий, ніж в інших зразках, то його розташування можливо розглядати поза структурою кристалічної ґратки  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$ , а саме у вигляді включень (преципітатів). Це припущення підтверджується зокрема наявністю додаткового піку на рентгенограмах, наявність якого не пояснена автором, і що може свідчити про наявність вторинних фаз у отриманих плівках.

3) Щодо наявного інтервалу значень ширини забороненої зони, які визначені в роботі експериментально (Рисунки 3.10 і 3.11 тексту дисертації та 4 підрозділ 3 розділу автореферату), то автор повинен знати, що для плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  надлишок та/або дефіцит окремих складових елементів сполуки, мають суттєвий вплив на параметр ширини забороненої зони. Однак, на жаль, при поясненні окремих нетипових значень ширини забороненої зони, цей факт в дисертації не був досліджений. Згадуються лише квантово-розмірні ефекти та можлива наявність у отриманих шарах домішкових вторинних фаз, що не завжди є достеменною причиною відхилень.

4) У дисертаційній роботі було проведено моделювання фізичних процесів у сонячних елементах на основі спреї-осаджених плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  і  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$  та визначені максимальні значення ККД в усіх конструкціях приладів з їх використанням. Показано, що за рахунок вищих значень об'ємної концентрації носіїв заряду у плівці  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ , де  $x=0,4$ , ( $N_A = 4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), сонячні елементи на її основі можуть мати ефективність до 2,27 % при умові оптимізації матеріалів буферного шару і тильного контактного шару. Цей параметр майже на порядок вище, ніж експериментально визначений авторами ККД елементів на основі  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  без германію ( $\sim 0,2$  %). В той же час, при ідеальних умовах згідно теоретичної моделі Шоклі-Квайзера, ефективність одноперехідних сонячних елементів повинна складати більше 30 %. Відповідно, повинні бути взяті до уваги додаткові параметри, які також потребують оптимізації для отримання максимального ККД приладів (наприклад час життя неосновних носіїв заряду у матеріалі базового шару та швидкість рекомбінації на гетеромежі сонячного елемента), однак автор дисертаційної роботи, на жаль, результатів таких досліджень не приводить.

Однак наведені вище зауваження не мають принципового характеру, не знижують позитивного враження від самої дисертаційної роботи 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. представляє як науковий, так і практичний інтерес та може бути корисна для широкого загалу спеціалістів в області геліоенергетики.

Враховуючи вищенаведене вважаю, що дисертаційна робота Шамардіна Артема Володимировича є завершеною 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:

доктор фізико-математичних наук,  
провідний науковий співробітник  
Інституту фізики напівпровідників імені  
В. Є. Лашкарьова НАН України

Чегель В. І.

Підпис Чегеля В. І. засвідчую:

*Зав. відділу наук. дослідж. ІФН*  
*Петрушиченко В.Є.*

