

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Доброжана Олександра Анатолійовича**

**«Структурні, оптичні і термоелектричні властивості плівок та наночастинок ZnO, CZTS, CZTSe для фото- і термоперетворювачів»,**  
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – «фізика приладів, елементів і систем»

### **Актуальність роботи**

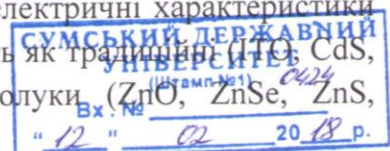
На теперішній час ведеться активний пошук новітніх структур, які є альтернативними до традиційних фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) на основі сполук кремнію, кадмію телуриду, арсеніду галію, що з одного боку, не забезпечують високої ефективності перетворювачів (як на основі кремнію), з іншого боку, є коштовними матеріалами для масового виробництва (як індій, галій). Як перспективна заміна традиційним поглинальним шарам розглядається чотирикомпонентна сполука  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS), що має оптимальні оптичні властивості (ширину забороненої зони 1,5 eV, коефіцієнт поглинання,  $10^4$ - $10^5\text{см}^{-1}$ ). В той же час альтернативними до традиційного енергетичного вікна із CdS розглядаються такі матеріали, як ZnSe, ZnS, а для фронтального струмозмінального шару замість ІТО – сполука ZnO. При цьому значна різниця між теоретичними та експериментальними значеннями ефективності фотоперетворювачів обумовлена наявними оптичними, електричними та рекомбінаційними втратами в шарах структури ФЕП. Для побудови оптимальних конструкцій ФЕП такі втрати можуть бути змодельовані та мінімізовані, базуючись на оптичних та електричних параметрах використовуваних матеріалів, що фактично й ставилось за мету даної роботи.

Цікавою є концепція поєднання фото- та термоелектричного перетворювачів в одній конструкції, що дозволяє збільшити загальну ефективність такого комбінованого приладу. Цей підхід також висвітлено у даній роботі. Потрібно зазначити, що концепція поєднання сонячного елемента із термоперетворювачем на основі 4-х-компонентних халькогенідів на даний час ще зовсім не вивчена.

Все вищенаведене свідчить про значну актуальність представленої дисертаційної роботи здобувача Доброжана Олександра Анатолійовича.

### **Загальна оцінка роботи**

У дисертаційній роботі проведено математичне моделювання впливу оптичних та рекомбінаційних втрат енергії на фотоелектричні характеристики сонячних елементів, функціональні шари яких містять як традиційні ІТО, CdS, CdTe), так і альтернативні напівпровідникові сполуки (ZnO, ZnSe, ZnS,



Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>). За результатами теоретичних розрахунків встановлена оптимальна конструкція сонячного елемента, який містить функціональні шари на основі матеріалів ZnO та CZTS. Встановлено, що найкращі значення ефективності демонструють фотоперетворювачі із структурою шарів ZnO/ZnS/CdTe(або CZTS) при концентрації легування  $(Na-Nd)_{ногл}=(10^{15}-10^{17})\text{см}^{-3}$  та товщинами шарів  $dZnO=100$  нм,  $dZnS=50$  нм та  $dCZTS=1-2$  мкм.

У роботі проведено дослідження впливу фізико-технологічних умов отримання плівок ZnO, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> методом пульсуючого спреї-піролізу на структурні, субструктурні, оптичні властивості та елементний склад цих сполук. Як результат, встановлено оптимальні технологічні режими отримання плівок з властивостями, придатними для приладового використання у фотоперетворювачах.

Крім того, у роботі синтезовано наноструктурований матеріал на основі наночастинок Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> колоїдним методом та досліджено вплив його елементного складу на термоелектричні властивості наноматеріалу. Також встановлені режими отримання наноматеріалів із оптимальними термоелектричними властивостями для використання у високоефективних термоелектричних перетворювачах.

### **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, фото- та термоелектричних властивостей низки напівпровідникових плівок і наночастинок та розробки на їх основі оптимальних елементів і конструкцій сучасних високоефективних фото- і термоперетворювачів.

У першому розділі проведений літературний огляд, в якому розглянуті основні фізичні властивості сполук ZnO, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> та показано їх перспективність застосування у приладах геліоенергетики та термоелектрики. Розглянуті новітні методи отримання плівок ZnO, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> та синтезу наночастинок Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>. Подано сучасний стан досліджень втрат у фотоперетворювачах на основі сполуки Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> та структурних, оптичних властивостей цих плівок, а також термоелектричних властивостей наночастинок Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>. Показано шляхи підвищення ефективності фото- та термоелектричних приладів на основі вказаних матеріалів.

У другому розділі «Методика і техніка експериментальних досліджень» надана інформація про використані в роботі методики отримання плівок ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe, методи моделювання оптичних і рекомбінаційних втрат у ФЕП, методи дослідження структури, фазового

складу, оптичних і термоелектричних властивостей цих матеріалів, що базуються на застосуванні апаратури і методів растрової та транспарентної мікроскопії, рентгенівського мікроаналізу, рентгеноструктурного аналізу, спектрофотометрії пропускання, відбиття та поглинання, раманівської та ІЧ-Фур'є спектроскопії.

**Третій розділ** «Оптимізація конструкції фотоперетворювачів» присвячений моделюванню та оптимізації фотоелектричних параметрів сонячних елементів, а саме, квантового виходу, струму короткого замикання та ефективності шляхом оцінки оптичних і рекомбінаційних втрат у структурі ФЕП. Моделювання фізичних процесів апробовано на прикладі класичних тонкоплівкових приладів на основі ГП  $n$ -CdS /  $p$ -CdTe із струмознімальними контактами ІТО. В подальшому цей алгоритм моделювання був використаний для розрахунку та мінімізації втрат у структурах на основі інших, альтернативних матеріалів віконних, поглинальних та струмознімальних шарів. Було встановлено, що найменші оптичні втрати були характерні для ФЕП із конструкцією ZnO/CdS/CZTS ( $T=92,3\%$ ), при цьому при типових товщинах віконного шару 25–100 нм використання більш широкозонного матеріалу (ZnSe, ZnS) замість CdS 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 товщиною 100–200 нм. Встановлено, що при врахуванні втрат на відбивання та поглинання світла у допоміжних шарах значення струму короткого замикання ФЕП зі структурою ZnO/ZnS/CZTS та товщинами шарів  $d_{\text{ZnS}}=(25-100)\text{нм}$  і  $d_{\text{ZnO}}=100\text{нм}$  є вищими за відповідні значення, одержані для конструкцій з іншими варіантами шарів.

Останні два розділи містять результати досліджень структурних, субструктурних, оптичних, термоелектричних властивостей плівок ZnO,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , нанесених методом спреї-піролізу, та наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , 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, тип реагуючої кислоти) для досягнення необхідних морфологічних та структурних показників плівкових шарів.

**П'ятий розділ** присвячений дослідженню оптичних характеристик плівок ZnO, CZTS і наночастинок CZTSe, а також термоелектричних властивостей наноструктурованого матеріалу на основі частинок CZTSe. Зокрема, дослідження плівок ZnO методом ІЧ Фур'є спектроскопії дало можливість встановити необхідні температури підкладки, при яких утворюються

однофазові плівки ZnO, потрібні для забезпечення високих експлуатаційних характеристик ФЕП.

Також за раманівськими спектрами від НЧ CZTSe з різним вмістом цинку було встановлено, що при зміні концентрації цього елементу відбувається фазовий перехід від сполуки CTSe до CZTSe. Крім того, для CZTSe встановлений оптимальний склад цинку у сполуці, при якій концентрація і рухливість основних носіїв заряду, питома електропровідність та коефіцієнт Зеєбека досягають оптимальних значень, придатних для використання у термоперетворювачах.

### **Новизна результатів**

До отриманих нових наукових результатів відносяться наступні:

1. Вперше на основі відомих теоретичних уявлень проведено моделювання фізичних процесів, пов'язаних з оптичними та рекомбінаційними втратами у плівкових фотоперетворювачах на основі гетеропереходів  $n$ -CdS(ZnSe, ZnS)/ $p$ -CZTS із струмознімальними контактами  $n$ -ITO(ZnO). Встановлено вплив цих втрат на фотоелектричні характеристики сонячних елементів. Вибрана оптимальна конструкція перетворювача (ZnO/ZnS/CZTS) та визначені фізично доцільні товщини функціональних шарів приладу ( $d_{ZnO}=100$  нм,  $d_{ZnS}=25$  нм,  $d_{CZTS}=1-2$  мкм).

2. Встановлено фізико-технологічні умови отримання однофазових високо текстурованих та суцільних плівок ZnO ( $T_s=673^\circ\text{K}$ ), CZTS ( $V_s=5$ мл) з оптимальними товщинами, розмірами ОКР, низьким рівнем мікрореформацій, мікронапружень, густиною дислокацій та доброю стехіометрією, придатних для приладового використання у фотоперетворювачах.

3. Вперше проведено точний розрахунок сталих ґраток гексагональної та тетрагональної форми для ZnO, CZTS методом Нельсона–Рілі з використанням ітераційного методу. Для плівок ZnO визначено вплив температури підкладки, а для конденсатів CZTS – вплив об'єму розпиленого початкового прекурсора на значення сталих ґраток та їх відношення.

4. Вперше з'ясовано, що форма, розміри, ширина забороненої зони наночастинок CZTSe залежать від вибору початкового прекурсора. Встановлено, що оптимальні термоелектричні властивості має наноструктурований матеріал на основі наночастинок CZTSe з відносною концентрацією цинку 0,7.

### **Практичне значення одержаних результатів**

- Оптимізовано конструкції сонячних елементів 3-го покоління на основі ГП  $n$ -CdS(ZnSe, ZnS)/ $p$ -CZTS із струмознімальними шарами  $n$ -ITO(ZnO) за

допомогою розрахунку оптичних і рекомбінаційних втрат світла та моделювання основних робочих характеристик ФЕП;

- Створено автоматизовану лабораторну технологічну установку для нанесення плівок напівпровідникових сполук різного хімічного складу з контрольованими властивостями для використання в областях опто- та мікроелектроніки, геліоенергетики, термоелектрики, сенсорики.

- Встановлені взаємозв'язки між фізико- та хіміко-технологічними умовами нанесення плівок ZnO, CZTS, синтезу НЧ CZTSe та структурними, оптичними, термоелектричними властивостями, елементним складом можуть бути використані для створення ФЕП і ТЕП з покращеними робочими характеристиками.

### **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 22-х публікаціях, серед яких 7 статей у фахових виданнях (з них 6 - в іноземних виданнях, що обліковуються наукометричними базами Scopus та Web of Science), та один патент на корисну модель. Основні наукові результати роботи доповідалися на Міжнародних та Всеукраїнських конференціях та семінарах, що висвітлено у 9 тезах доповідей.

### **Зауваження до роботи**

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

1. Моделювання фотоелектричних структур повинно базуватись на основоположних рівняннях неперервності та струмопереносу в цих структурах в умовах зовнішньої світлової генерації. На жаль автор не використовує їх, що було б правильно для теоретичного опису, а бере для розрахунку фотоелектричних параметрів відповідні формули з різних літературних джерел.

2. При виконанні моделювання фотоелектричних характеристик сонячних елементів потрібно було б 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.

3. На рис.3.19 дисертації та рис.3 автореферату залежності ефективності сонячних елементів мають практично незмінний характер при зміні товщини віконних шарів у проміжку 25-100 нм. На жаль, в тексті роботи відсутні фізичні пояснення цієї залежності. Крім того, 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 віконного шару.

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

5. В тексті дисертації (рис.4.3) та авторефераті (рис.5) лише констатується, але не пояснюється зміна форми наночастинок CZTSe при застосуванні різних типів фосфонових кислот. Потрібно зазначити, що у автора тут превалює технологічний підхід над фізичним, оскільки різний тип комірки в підсумку дає різні параметри матеріалу і отже, різну ефективність перетворювача.

6. В тексті дисертації (рис.5.1,б) не пояснено ефект зменшення ширини забороненої зони у плівках ZnO при рості температури підкладки. Автор вказує, що ширина ЗЗ змінюється внаслідок збільшення розміру кристалітів та зменшення кількості структурних дефектів. Але в цьому випадку ширина ЗЗ повинна зростати, наближуючись до такої в масивному матеріалі.

7. При розгляді матеріалу для термоперетворювача було б доцільно порівняти обраний наноматеріал  $Cu_2ZnSnSe_4$  (CZTSe) за основними функціонально важливими показниками з рядом інших можливих матеріалів та обґрунтувати вибір саме нього.

8. У роботі лише констатуються значення параметрів CZTSe, таких як концентрація і рухливість носіїв, електропровідність і коефіцієнт Зеєбека, та їх залежність від концентрації цинку. Але не відроблені загальні критерії для вибору цих параметрів, важливих для функціонування ТЕП, і відповідно не показано, які ж їх значення будуть найбільш оптимальними для реалізації високоефективних ТЕП.

9. На жаль, в даній дисертаційній роботі автору не довелося перевірити отримані висновки на реально діючих приладах ФЕП із запропонованими оптимальними конструкціями, що було б важливо для підтвердження вагомості проведених досліджень. Однак ця задача, напевно, буде реалізовуватись вже на наступних етапах роботи.

## Висновки

Зазначені вище зауваження, однак, не впливають на загальну якість дисертаційної роботи Доброжана О.А. 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 22-х публікаціях, в тому числі 7 статтях у фахових виданнях (з них 6 - в іноземних виданнях), та патенті 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.

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

За ознаками наукової новизни, значної актуальності тематики, обґрунтованості проведених досліджень та повноти отриманих результатів, а також їх практичної цінності вважаю, що дисертаційна робота «Структурні, оптичні і термоелектричні властивості плівок та наночастинок ZnO, CZTS, CZTSe для фото- і термоперетворювачів» задовольняє встановленим вимогам ДАК МОН України щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата наук (пп. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника»), а здобувач, Доброжан Олександр Анатолійович, заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – «фізика приладів, елементів і систем».

Офіційний опонент:

доктор фіз.-мат. наук, ст. наук. співр.

Завідувач відділу оптоелектронних функціональних перетворювачів

Інституту фізики напівпровідників

ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

 О.Л. Кукла

Підпис Кукли О.Л. засвідчую:

