

ВІДГУК

офіційного опонента, доктора фіз.-мат. наук,
професора Денисова Станіслава Івановича
на дисертаційну роботу Кахерського Станіслава Ігоровича
на тему «Структурні, субструктурні та оптичні характеристики
наночастинок і плівок сполук NiO , ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, отриманих
методом 3D друку»,
представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії за
спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

Ступінь актуальності теми дисертаційної роботи.

У останні роки активно вивчається можливість використання оксидних та кестеритних сполук (NiO , ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$), як альтернативних традиційним матеріалам для створення приладів гнучкої електроніки, сенсорики, геліоенергетики. Великою перевагою цих сполук перед іншими є екологічна безпечність, оскільки вони не містять екологічно шкідливих, а також рідкісних компонентів. Навпаки, складові елементи, такі як мідь, цинк, нікель, олово, сірка і селен, є широко поширеними у земній корі, а вартість їх видобутку є відносно невисокою. Оксидні сполуки NiO , ZnO можуть бути використані, як матеріали віконних та струмопровідних шарів різноманітних електронних приладів, в той час як сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ є привабливим варіантом для створення поглинальних шарів тонкоплівкових сонячних елементів третього покоління.

Застосування методів 3D друку для одержання плівок металів та напівпровідників приладового призначення заслуговує на особливу увагу. Зацікавленість цим методом заснована на тому, що 3D друк є простим, ефективним та відносно дешевим способом нанесення плівок великої площі із контрольованими властивостями, він може знайти широке застосування в різних сферах людської діяльності, включаючи електроніку та оптоелектроніку. На цей час важливим науковим завданням є розробка чорнил на основі наночастинок для використання під час друку. Таке завдання включає в себе процес вивчення і оптимізації властивостей стійких у часі суспензій наночастинок. Розв'язання цих проблем дозволить створити ефективні чорнила, які можна використовувати для друку тонких плівок різних матеріалів великої площі для створення приладів електроніки.

Таким чином, актуальність роботи, яка присвячена розробці матеріалознавчих основ керування структурно-чутливими характеристиками наночастинок та плівок NiO , ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, одержаних за допомогою 3D друку при різних фізико-технологічних умовах, та їх оптимізація для розробки електронних приладів, не викликає сумніву

Зв'язок теми дисертаційної роботи з науковими планами, програмами, фундаментальними та прикладними дослідженнями.

Тема дисертаційного дослідження повністю відповідає пріоритетним напрямкам наукових програм державного та міжнародного рівнів. Відповідне

дослідження проведено в лабораторії оптоелектроніки та геліоенергетики кафедри електроніки і комп'ютерної техніки Сумського державного університету. Робота виконана в рамках держбюджетних тем № 0116U002619 (2018-2020 рр.) "Отримання та оптимізація властивостей плівок напівпровідників (ZnO , $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ і металів (Ag , Cu), надрукованих на 3D-принтері, для пристроїв електроніки" (виконавець); № 0119U100398 (2019-2021 рр.) "Синтез та оптимізація властивостей СЕ на основі ГП $n-ZnO/p-Cu_2ZnSn(S,Se)_4$, отриманих методом друку з використанням наночорнил" (відповідальний виконавець); № 0119U100398 (2022-2024 рр.) "Керування структурно-фазовим станом наночастинок і плівок нових оксидних матеріалів, нанесених хімічними методами, для потреб гнучкої електроніки і геліоенергетики" (виконавець); а також у рамках гранту НАТО SPS Project 5916 (2021-2022 р.) "3D printed functional elements for flexible electronic devices" (відповідальний виконавець).

Ступінь обґрунтованості, достовірності наукових положень, висновків, рекомендацій сформульованих у дисертації.

Наукові твердження, висновки та рекомендації, викладені автором у роботі, ретельно обґрунтовані та представлені в логічній послідовності. Ці висновки зроблені на основі узагальнення теоретичних і експериментальних досліджень автора. Висновки та положення роботи відзначаються логічною обґрунтованістю і кореляцією з результатами проведених експериментів та моделювання.

Достовірність отриманих результатів забезпечується системним підходом до комплексного розв'язання наукових та практичних завдань, використанням перевірених методів досліджень, адекватністю використаних моделей, чітким формулюванням завдань та детальним обґрунтуванням основних положень та висновків.

Наукова та практична цінність дисертації та новизна результатів.

Наукова цінність даної роботи полягає у розв'язанні наукової проблеми за допомогою комплексного підходу до розробки новаторських методів отримання сонячних елементів і елементів гнучкої електроніки з використанням друку 3D-принтерами за допомогою розроблених чорнил на основі суспензій наночастинок. Основні наукові досягнення автора включають в себе наступне:

1. Вперше визначено оптичні втрати енергії у сонячних елементів з конструкцією скло/ n -ITO(ZnO)/ n -CdS/ p - $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ /тильний контакт та вивчено їх вплив на фотоелектричні характеристики приладів, в результаті чого вибрані оптимальний склад твердого розчину і конструкція фотоперетворювачів та визначені фізично доцільні товщини функціональних шарів приладу ($d_{ZnO} = 100$ нм, $d_{CdS} = 25$ нм).

2. Вперше запропоновано новий спосіб поліольного синтезу наночастинок сполуки $Cu_2ZnSnSe_4$, де як джерело Se використано аморфний селен замість традиційної селеномочевини. Підібрано оптимальні умови

синтезу, при яких такі нанокристали мали однофазну структуру кестеритного типу та склад близький до стехіометричного.

3. Вперше, з використанням безпечних для здоров'я людини та екології прекурсорів, розроблено метод синтезу наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з однофазною структурою та керованим складом. З використанням суспензій цих частинок низькотемпературним методом 3D друку одержані плівки з контрольованими характеристиками, що дозволило спростити процес нанесення плівок твердих розчинів за рахунок відмови від відпалу зразків $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, при температурах (773–923) К в середовищі селену.

4. Установлено фізико-технологічні умови отримання методом 3D друку однофазових високотекстурованих та суцільних плівок ZnO , NiO , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з оптимальними розмірами ОКР, низьким рівнем мікродеформацій, мікронапружень, густиною дислокацій та керованою стехіометрією, придатних для приладового використання. Виявлені умови їх післяростового відпалу ($T_a = 573$ К), що забезпечують покращення якості структури плівок та видалення сторонніх органічних домішок.

Практична цінність одержаних автором результатів полягає у визначенні автором оптимальної конструкції сонячних елементів третього покоління на основі твердих розчинів кестеритних сполук. Також автором було розроблено лабораторну модель принтера з модифікованим екструдером, яка може слугувати прототипом для створення промислового технологічного варіанту пристрою для нанесення плівок напівпровідників з контрольованими властивостями для застосування в мікроелектроніці та фотоперетворювальній техніці. Автор розробив методики та виявив особливості синтезу наночастинок і нанесення плівок NiO , ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з наперед заданими характеристиками, вони можуть бути використані для подальшого вдосконалення приладів геліоенергетики та гнучкої електроніки в промисловому масштабі.

Аналізуючи результати роботи здобувача важливо відзначити, що вони були опубліковані у 23 працях, з яких 4 статі у журналах, що індексуються наукометричними базами даних Scopus та Web of Science Core Collection, 6 статтях у матеріалах Міжнародних наукових конференцій, що індексуються наукометричною базою Scopus, 12 тезах доповідей та 2 патентах на корисну модель.

У публікаціях автором повністю висвітлені основні наукові положення, результати та висновки дисертації. Наукові положення та отримані результати доповідалися та апробувалися на наукових конференціях різного рівня, як національних, так і міжнародних.

Оцінка змісту дисертаційної роботи, її завершеності.

Дисертація Кахерського Станіслава Ігоровича є **завершеною науковою роботою**, яка складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків.

Матеріали дисертаційної роботи викладені на 213 сторінках друкованого тексту, з яких 156 сторінки основного тексту, та містить 43 рисунки і 16 таблиць. Список використаних джерел складається із 175 найменувань.

Анотація належним чином відтворює основний зміст дисертації, повно висвітлюючи наукові висновки та практичну важливість і значущість роботи.

У вступі відзначена актуальність теми дисертації, чітко визначені мета та основні завдання, вказані об'єкт та предмет дослідження, здійснений опис наукової новизни та практичної цінності отриманих результатів. Автор розкриває свій особистий внесок, а також подає дані про структуру та обсяг роботи.

У першому розділі дисертації наведений літературний огляд за темою дисертаційної роботи. Детально розглянуто структурні, оптичні та електрофізичні характеристики наночастинок та плівок сполук NiO, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$. В роботі проведено аналіз існуючих методів нанесення плівок, на основі якого обґрунтовано вибір 3D друку як перспективного та економічно вигідного методу для виготовлення одношарових та багатошарових структур приладового використання. Автор також визначив вимоги до наночастинок та плівок оксидних і кестеритних матеріалів, їх виконання повинно привести до підвищення ефективності електронних приладів на основі цих сполук.

У другому розділі дисертації описана методика і техніка експериментальних досліджень. Автор навів методику визначення оптимального складу матеріалу поглинального шару сонячного елемента та особливостей конструкції фотоперетворювачів, описав обраний метод математичного моделювання оптичних втрат енергії у приладі. Також викладено суть методів синтезу наночастинок і друку напівпровідникових шарів на різноманітних підкладках. Описано методику дослідження структурних, субструктурних, оптичних характеристик та хімічного складу отриманих зразків.

У третьому розділі автор провів моделювання та визначив оптичні втрати у шарах сонячного елемента з конструкцією скло/n-ITO(ZnO)/n-CdS/p- $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ /тильний контакт. За допомогою проведеного моделювання автор визначив оптимальний хімічний склад твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, що необхідний для досягнення максимальної ефективності розглянутих сонячних елементів. Використаний підхід дозволив також оптимізувати конструкцію сонячних елементів.

У четвертому розділі дисертації автором досліджено структурні характеристики наночастинок та плівок NiO, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$. В даному розділі наведено результати визначення впливу фізико-технологічних особливостей синтезу наночастинок та нанесення плівок на їх структурно чутливі характеристики. На основі аналізу результатів досліджень автор визначив оптимальні умови синтезу наночастинок та технологію нанесення плівок для потреб гнучкої електроніки та геліоенергетики. Також було визначено оптимальні умови післяростового відпалу плівок NiO, ZnO,

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, оскільки хімічно нанесені шари потребують видалення залишкових домішок та оптимізації їх структури.

У п'ятому розділі дисертації викладені результати досліджень оптичних властивостей плівок та наночастинок сполук ZnO , NiO , та $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$. Для досягнення цієї мети було використано методи Раманівської та оптичної спектроскопії, виміряно спектри низькотемпературної фотолюмінесценцію отриманих зразків. На основі отриманих результатів, автор здійснив аналіз пропускарної здатності плівок та вивчив вплив умов відпалу на ширину забороненої зони матеріалів. Висновки, зроблені на основі цих досліджень, свідчать про високу оптичну та кристалічну якість синтезованих нанокристалітів та плівок ZnO , NiO , та $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$.

Висновки автора належним чином адаптовані до визначених мети та завдань даної дисертаційної роботи. Їх структура чітко відображає основні результати наукових досліджень, проведених автором у рамках роботи.

Академічна доброчесність. У дисертації та наукових публікаціях дисертанта не було виявлено порушень академічної доброчесності, що стосуються представлення основних наукових результатів. Автор дотримувався високих стандартів наукової чесності та об'єктивності у викладенні отриманих даних. Зазначено, що наведені в дисертації результати є об'єктивним відображенням проведених наукових досліджень, а автор виявив належний рівень професійної етики у представленні власних висновків та інтерпретації отриманих результатів.

Оформлення дисертації відповідає вимогам до структури, мови та стилю викладення, встановленим Міністерством освіти і науки України, згідно з наказом № 40 від 12.11.2017 року. Мова та стиль викладання демонструють високий рівень точності та чіткості в представленні науково-практичних результатів.

Зауваження щодо змісту та оформлення дисертації:

Дисертаційна робота виконана на високому професійному рівні, і в цілому вона залишає позитивне враження. Однак, не дивлячись на значний обсяг отриманих результатів, вона має ряд недоліків.

1. В дисертації не вказано, у якому саме програмному продукті проводилося моделювання оптичних втрат у плівкових ФЕП на базі досліджених твердих розчинів кестеритних сполук.

2. Потрібно було надати більше інформації, як саме проведення моделювання фізичних процесів у сонячних елементах на основі гетеропереходу $n\text{-CdS}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ вплинуло на подальший процес дослідження наночастинок і плівок кестеритної сполуки.

3. На цілому ряді рисунків наведених в дисертації (рис. 4.3, 4.6, 4.11, 4.19, 5.6, 5.7, 5.8) не вказані похибки вимірювання фізичних величин. На деяких рисунках зустрічаються англійські позначення.

4. У роботі не вказано, яким саме способом вимірювали товщину отриманих плівок.

5. У дисертації подекуди присутні стилістичні, пунктуаційні та граматичні помилки, що носять технічний характер.

Зазначені зауваження не впливають на загальну наукову цінність роботи та отримані дисертантом результату, не мають суттєвого впливу на їхню значущість. Дисертація представляє собою високоякісну наукову працю, яка відзначається внутрішньою єдністю та свідчить про значний особистий внесок автора в наукове дослідження.

Дисертація є результатом індивідуальної та самостійної роботи дослідника. Вона відповідає вимогам спеціальності 105 – Прикладна фізика та наноматеріали, а її тематика в повній мірі враховує вимоги даної спеціальності.

Загальний висновок

В цілому дисертаційна робота Кахерського Станіслава Ігоровича «Структурні, субструктурні та оптичні характеристики наночастинок і плівок сполук NiO , ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, отриманих методом 3D друку» є завершеною науковою працею, що спрямована на отримання нових науково обґрунтованих теоретичних та експериментальних результатів, які в сукупності є значними для поліпшення розвитку ефективних електронних пристроїв з високою продуктивністю для технічного розвитку країни. Дисертаційна робота повністю відповідає вимогам п. 6 «Порядку присудження ступеня доктор філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, а дисертант – Кахерський Станіслав Ігорович – заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

ОФІЦІЙНИЙ ОПОНЕНТ

провідний науковий співробітник
Інституту прикладної фізики НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор

Станіслав ДЕНИСОВ

Підпис пров. н.с., д.ф.-м.н., проф. Денисов С.І.
дасвіжую 47. серп. 1799 НАН України
Ворошино О.Т.

