

## ВІДГУК

офіційного опонента – доктора технічних наук, доцента  
Зайцева Романа Валентиновича на дисертаційну роботу  
Кахерського Станіслава Ігоровича «Структурні, субструктурні та  
оптичні характеристики наночастинок і плівок сполук NiO, ZnO,  
Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>, отриманих методом 3D друку», що представлена на  
здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю  
105 - Прикладна фізика та наноматеріали

### 1. Ступінь актуальності теми дисертаційної роботи.

Плівкові фотоелектричні перетворювачі (ФЕП), на основі сполук A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> та A<sub>3</sub>B<sub>5</sub>, як автономні джерела електричної енергії в наземних і космічних умовах, являють собою альтернативу найбільш поширеним кремнієвим кристалічним ФЕП. У наземних умовах тонкоплівкові ФЕП на основі сполук CdTe, GaAs, InP, відповідно до оптимальної ширини забороненої зони, мають найбільший теоретичний коефіцієнт корисної дії, що може сягати 31-33%. Крім того, нижча матеріало- та енергоємність процесу виготовлення плівкових ФЕП забезпечує нижчу собівартість, порівняно з кремнієвими кристалічними приладами. Так, в умовах промислового виробництва компанія First Solar, яка випускає ФЕП на основі CdS/CdTe, декілька років тому заявила про досягнення «мережевого паритету», при якому вартість електричної енергії тонкоплівкових ФЕП, що виробляється, дорівнює вартості електричної енергії виробленої традиційними джерелами електроенергії. Крім того, мала вага цих ФЕП важлива для їх використання, як джерела електроживлення безпілотних літальних апаратів для збільшення часу польоту, а також при їх використанні як автономних джерел живлення для енергопостачання в умовах надзвичайних ситуацій. Для подальшого розвитку та збільшення ефективності тонкоплівкових ФЕП виникає необхідність пошуку і дослідження нових напівпровідникових шарів, які дозволять отримати прилади геліонергетики з підвищеною ефективністю.

В дисертаційній роботі Кахерського С.І. розглядається новий перспективний напівпровідниковий твердий розчин  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , як заміна традиційним фотоактивним шарам, та оксидні сполуки NiO, ZnO, як матеріали віконних та струмопровідних шарів приладів гнучкої електроніки та геліоенергетики. Основний напрям досліджень сфокусовано на створенні 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, в першу чергу ФЕП третього покоління та гнучкої електроніки. Означене дозволить отримувати напівпровідникові шари з необхідними властивостями для їх ефективного використання у приладах електроніки. Таким чином, можна констатувати, що тематика дисертаційної роботи Кахерського С.І. має актуальність та практичну цінність.

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

Тематика дисертаційного дослідження повністю відповідає державним і міжнародним науковим програмам і темам. Дисертаційна робота була виконана у межах науково-дослідних робіт лабораторії оптоелектроніки та геліоенергетики кафедри електроніки і комп'ютерної техніки Сумського державного університету, за темами: № 0116U002619 (2018-2020 рр.) «Отримання та оптимізація властивостей плівок напівпровідників ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  і металів (Ag, Cu), надрукованих на 3D-принтері, для пристроїв електроніки»; № 0119U100398 (2019-2021 рр.) «Синтез та оптимізація властивостей SE на основі ГП  $n\text{-ZnO}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ , отриманих методом друку з використанням наночорнил»; № 0119U100398 (2021-2023 рр.) «Керування структурно-фазовим станом наночастинок і плівок нових оксидних матеріалів, нанесених хімічними методами, для потреб гнучкої електроніки і геліоенергетики», та в рамках гранту NATO SPS Project 5916 (2021-2022 р.) «3D printed functional elements for flexible electronic devices».



У цих науково-дослідних роботах автор брав активну участь як виконавець та відповідальний виконавець.

### **3. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків та рекомендацій.**

Ґрунтовно проаналізувавши дисертаційну роботу можна відмітити, що наукові положення, висновки та рекомендації, що висвітлені в роботі, є достатніми, повними, а також належними чином обґрунтованими. Для їх отримання та підтвердження автором було проведено як теоретичні, так і емпіричні, експериментальні дослідження, при цьому використовувалися вітчизняні та міжнародні вузькопрофільні та актуальні джерела. Достовірність положень і висновків зроблених автором підтверджується використанням класичних і сучасних методів досліджень, зокрема синтезу наночастинок хімічними методами, нанесення плівок методом 3D друку з подальшим їх відпалом, просвічувальної (ПЕМ) і сканувальної (СЕМ) електронної мікроскопії, рентгенівського мікроаналізу, дослідження раманівського розсіювання світла в зразках, інфрачервоної (ІЧ) та оптичної спектроскопії, моделювання оптичних втрат у плівкових ФЕП.

У результаті проведення дисертаційного дослідження дисертанту вдалось в повному обсязі досягти мету та вирішити завдання, що були сформовані на його початку. До кожного пункту роботи приведені логічні висновки, які дозволяють коротко та повно зрозуміти суть кожного етапу дослідження та практичну значущість отриманих результатів. У кінці дисертаційної роботи також наводяться загальні висновки, що в повній мірі відображають та логічно поєднують отримані результати та дають можливість їх застосування на практиці.

#### **4. Наукова новизна положень, висновків та рекомендацій, сформульованих у дисертації. Наукова та практична цінність.**

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає в наступному:

– автором вперше визначено оптичні втрати енергії у СЕ з конструкцією скло/n-ITO(ZnO)/n-CdS/p-Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>/тильний контакт та вивчено їх вплив на фотоелектричні характеристики приладів, в результаті чого вибрані оптимальний склад твердого розчину і конструкція ФЕП та визначені фізично доцільні товщини функціональних шарів приладів;

– дисертант вперше запропоновано новий спосіб поліольного синтезу наночастинок сполуки Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>, де як джерело Se використано аморфний селен замість традиційної селеномочевини. Автором підібрано оптимальні умови синтезу, при яких такі нанокристали мали однофазну структуру кестеритного типу та склад близький до стехіометричного;

– вперше з використанням безпечних для здоров'я людини та екології прекурсорів розроблено метод синтезу наночастинок Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> з однофазною структурою та керованим складом;

– Автором встановлено фізико-технологічні умови отримання методом 3D друку однофазових високотекстурованих та суцільних плівок ZnO, NiO, Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> з оптимальними розмірами ОКР, низьким рівнем мікродеформацій, мікронапружень, густиною дислокацій та керованою стехіометрією, придатних для приладового використання.

#### **5. Значення для науки та практики, шляхи використання результатів.**

Практичне значення та подальша реалізація результатів дисертаційної роботи щодо визначення взаємозв'язків між фізико- та хіміко-технологічними умовами синтезу наночастинок і нанесення плівок NiO, ZnO, Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>, та їх структурними, субструктурними, оптичними характеристиками, елементним складом можуть бути використані для створення приладів сонячної енергетики та гнучкої електроніки із покращеними характеристиками.



Запропоновані автором розрахунки оптичних втрат світла, в приладах на основі гетеропереходу  $n\text{-ZnO}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  із контактами  $n\text{-ITO}(\text{ZnO})$  дозволяють оптимізувати конструкцію фотоелектричних перетворювачів 3-го покоління.

Автором створений лабораторний принтер та головка для нього, які можуть стати прототипом для виготовлення промислового технологічного процесу нанесення плівок оксидів металів та твердих розчинів кестеритних сполук різного хімічного складу з контрольованими властивостями для приладового використання в мікроелектроніці, сенсоріці та фотоперетворювальній техніці.

Одержані результати дослідження впроваджено у навчальний та науковий процес кафедри електроніки і комп'ютерної техніки Сумського державного університету.

#### **6. Повнота викладення наукових результатів дисертації в опублікованих працях.**

Проаналізувавши наукові праці Кахерського С.І., можна стверджувати що отримані дисертантом нові наукові результати та висновки, відповідають умовам наукової новизни та вимогам МОН України, що пред'являються до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Основні наукові положення, що відображені в дисертаційному дослідженні та виносяться на захист, опубліковані у 23 наукових працях. Зокрема, опубліковано 10 статей, з них 4 статті у закордонних наукових періодичних виданнях (3 з них відносяться до кварталів Q2-Q3), що індексуються міжнародними науко-метричними базами даних Scopus та Web of Science та 6 статей у матеріалах міжнародних наукових конференцій рівня IEEE, 12 тез доповідей у збірниках праць конференцій та 2 патенти України на корисну модель.

## **7. Відповідність дисертації встановленим вимогам, що затверджені МОН України, та її завершеність.**

Після глибокого вивчення дисертації, можна прийти до висновку, що дисертаційна робота здобувача відповідає чинним вимогам МОН України, містить у своїй структурі зміст, анотацію (подана двома мовами), вступ, список опублікованих праць за темою дисертації, п'ять розділів, висновки до кожного розділу, загальні висновки роботи, список використаних джерел та додаток. Загальний обсяг дисертації становить 184 сторінки, із яких основний текст – 103 сторінок, має 43 рисунки та 16 таблиць.

Всі пункти викладені коректно та в повній мірі відображають проблематику і наукові шляхи її вирішення.

Дисертаційна робота характеризується науковою стилістикою викладення матеріалу, логічністю, послідовністю та структурованістю, наявністю обґрунтувань до кожного кроку. Кожне емпіричне дослідження має завершеність та статистичну базу з посиланнями на першоджерела. Наукова робота має достатню кількість ілюстративного та графічного матеріалу.

Таким чином, можна зробити висновок що, дисертаційне дослідження є завершеним і повністю відповідає вимогам викладеним у Постанові Кабінету міністрів «Про затвердження Порядку присудження ступеня доктор філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» від 12.01.2022 № 44.

## **8. Оформлення дисертації.**

За мовою, структурою, змістом та стилем написання, дисертаційна робота повністю відповідає вимогам до оформлення дисертацій, затвердженим МОН України, наказ № 40 від 12.11.2017.



## **9. Академічна доброчесність.**

У ході вивчення та аналізу, порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях автора, у яких висвітлюються основні наукові результати дисертації, виявлено не було.

## **10. Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.**

Не дивлячись на значний обсяг отриманих результатів та цілий ряд нових фізичних ідей та висновків, представлена дисертація має ряд недоліків.

1. Метод EDX, як правило, використовується для визначення складу матеріалів, що містять елементи починаючи з 11, в той же час у даній роботі визначено вміст у зразках вуглецю (C), і, що більш критично, кисню (O). Чи використовувалась спеціальна конфігурація вимірювань при цих дослідженнях? На рис. 4.2, де представлено спектр EDAX, спостерігаються піки від Ca, з чим це пов'язано, який вміст цього елемента у плівках та чи буде це впливати на структурні та електрофізичні властивості досліджених матеріалів?

2. Який фізичний процес відбувається при відпалюванні зразка NiO при 400 °C (рис. 4.3)? Тут відношення концентрацій елементів мають відмінні значення від одержаних при інших температурах. Те ж саме, спостерігається на рис. 4.6 при 350 °C, де відбувається різка зміна параметру ґратки  $a$  матеріалу.

3. На дифрактограмах рис. 4.4 спостерігається частково обрізаний пік при  $2\theta = 80^\circ$ , чому не проведено знімання кривих при більших кутах. Чи впливає це на одержані результати? На рис. 4.13, профілі 2 та 3 мають додатковий пік на дифракційному куті 25-30 °. Чи може це бути вторинною фазою та яка її кристалічна структура? Чому вона з'являється саме для 2 та 3 зразків та зникає для 4 та 5.

4. Який масовий відсоток забруднень від синтезу мають синтезовані нанокристали?

5. На рисунках 4.14-4.16 біля осі ординат інтенсивність вказано у відсотках, але напевно більш доцільно було вказати умовні одиниці.

6. У дисертації на ряду з системними зустрічаються несистемні одиниці вимірювань (наприклад, °C).

Зазначені зауваження жодним чином не знижують наукову цінність роботи та мають дискусійний характер, і не впливають на загальне позитивне враження щодо дисертаційного дослідження Кахерського С.І.

Дисертаційна робота є одноособово створеною кваліфікаційною науковою працею, яка містить сукупність результатів та наукових положень, поданих автором для публічного захисту та повністю відповідає вимогам спеціальності 105 – Прикладна фізика та наноматеріали.

#### **11. Загальна оцінка дисертаційної роботи та її відповідність встановленим вимогам.**

Дисертаційна робота Кахерського Станіслава Ігоровича являє собою логічно завершене, самостійно виконане дослідження, яке в повній мірі відображає створення матеріалознавчих основ керування структурно-чутливими характеристиками наночастинок та плівок NiO, ZnO, Cu<sub>2</sub>ZnSn(SxSe<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>, одержаних за допомогою 3D друку.

Зміст та виклад дисертації повністю відповідає всім поставленим завданням на початку дослідження та меті у повному обсязі. Наукові положення, що мають відображення у роботі містять наукову новизну та є повністю відображеними у наукових виданнях як України так і світу. За кількістю та обсягом наукові публікації відповідають чинним вимогам МОН України, щодо можливості присудження наукового звання доктор філософії. Текст дисертації виконано науковим стилем, логічно структуровано, містить необхідну для дисертації кількість висновків та новизну, кожен розділ має обґрунтовані та логічні висновки. Зміст та напрям наукового дослідження відповідає профілю спеціальності 105 - Прикладна фізика та наноматеріали.

Таким чином, на підставі викладеного можна зробити висновок, що дисертаційне дослідження 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» за змістом та оформленням відповідає чинним вимогам Порядку проведення експерименту з присудження доктора філософії, що затверджено Постанови Кабінету Міністрів України «Про затвердження Порядку присудження ступеня доктор філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» від 12.01.2022 року № 44, а її автор – Кахерський Станіслав Ігорович – заслуговує на присудження наукового ступеня – доктор філософії за спеціальністю 105 - Прикладна фізика та наноматеріали.

Офіційний опонент

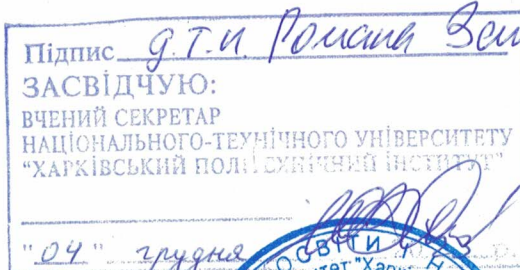
завідувач кафедри мікро- та наноелектроніки

Національного технічного університету

«Харківський політехнічний інститут»

доктор технічних наук, доцент

Роман ЗАЙЦЕВ



ЗАЙЦЕВ Ю.І.

