

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0823U101885

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 19-12-2023

Статус: Запланована

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Кахерський Станіслав Ігорович

2. Stanislav Kakherskyi

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-7594-0908

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 105

Назва наукової спеціальності: Прикладна фізика та наноматеріали

Галузь / галузі знань:

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Дата захисту: 26-12-2023

Спеціальність за освітою: 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Місце роботи здобувача: Сумський державний університет

Код за ЄДРПОУ: 05408289

Місцезнаходження: вул. Римського-Корсакова, буд. 2, Суми, Сумський р-н., 40007, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): 2889

Повне найменування юридичної особи: Сумський державний університет

Код за ЄДРПОУ: 05408289

Місцезнаходження: вул. Римського-Корсакова, буд. 2, Суми, Сумський р-н., 40007, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Сумський державний університет

Код за ЄДРПОУ: 05408289

Місцезнаходження: вул. Римського-Корсакова, буд. 2, Суми, Сумський р-н., 40007, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 44.37.31, 29.19.11, 29.19.31

Тема дисертації:

1. Структурні, субструктурні та оптичні характеристики наночастинок і плівок сполук NiO, ZnO, Cu₂ZnSn(SxSe_{1-x})₄, отриманих методом 3D друку
2. Structural, substructural and optical characteristics of nanoparticles and films of NiO, ZnO, Cu₂ZnSn(SxSe_{1-x})₄ compounds obtained by 3D printing

Реферат:

1. Дисертаційна робота присвячена створенню матеріалознавчих основ керування структурно-чутливими характеристиками наночастинок та плівок NiO, ZnO, Cu₂ZnSn(SxSe_{1-x})₄, одержаних за допомогою 3D друку при різних фізико-технологічних умовах, та їх оптимізації. У результаті одержані модельні зразки, придатні у подальшому для виготовлення приладів електроніки, в першу чергу сонячних елементах (СЕ) третього покоління. СЕ на основі поглинальних шарів Cu₂ZnSn(SxSe_{1-x})₄ на цей час залишаються малоефективними, що пов'язано з утворенням великої кількості вторинних фаз і власних структурних дефектів в матеріалі та неоптимізованою конструкцією приладів. Підвищення ККД фотоперетворювачів (ФЕП), можливе шляхом оптимізації їх конструкції та використання однофазних структурнодосконалих плівок з контрольованим ансамблем власних точкових дефектів. Методи одержання робочих шарів СЕ повинні легко масштабуватися, бути низько енергетичними, безвакуумними та екологічно безпечними. Для досягнення мети роботи було

проведено моделювання фізичних процесів у ФЕП на основі гетеропереходів n-CdS / p-Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ із фронтальними струмознімальними шарами на основі прозорих провідних оксидів n-ІТО (ZnO). Було визначено оптимальний склад твердого розчину кестеритної сполуки та конструктивні особливості тонкоплівкових СЕ, які забезпечують їх максимальну ефективність. Також було розраховано максимальну теоретичну ефективність таких приладів. Для одержання однофазних плівок твердих розчинів Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ та оксидів металів з заданих складом і характеристиками в роботі запропонована процедура, що включала синтез наночастинок цих сполук контрольованого хімічного складу та формування чорнил, які в подальшому використані для нанесення плівок низькотемпературним методом друку на принтері. Для видалення органічних домішок, які використовувалися при синтезі наночастинок і створенні чорнил та поліпшення структурної якості плівок, на останньому етапі вони відпалюються. З використанням 3D принтера, чорнилами на основі синтезованих наночастинок, шляхом заміни традиційної голівки на таку, яка дозволяє це робити, надруковано плівки оксидних та кестеритних сполук з відтворюваними характеристиками. Досліджені їх морфологічні, структурні, субструктурні, оптичні, електрофізичні властивості та елементний склад в залежності від умов друку та післяростових відпалів. Це дозволило встановити зв'язок між ними, визначити оптимальні умови нанесення і відпалу плівок з характеристиками, що необхідні для їх використання як базових шарів ФЕП та активних елементів приладів гнучкої електроніки. Таким чином, в роботі на основі апробованого програмного забезпечення вперше проведено визначення оптичних втрат енергії у СЕ з конструкцією скло/n-ІТО(ZnO)/n-CdS/p- Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄/тильний контакт. Вивчений вплив цих втрат на фотоелектричні характеристики приладів в результаті чого вибрані оптимальний склад твердого розчину (Cu₂ZnSn(S_{0,30}Se_{0,70})₄ за даними роботи [1] і Cu₂ZnSn(S_{0,48}Se_{0,52})₄ за даними роботи [2]) і конструкція ФЕП та визначені фізично доцільні товщини функціональних шарів приладу (dZnO = 100 нм, dCdS = 25 нм). Вперше запропоновано новий спосіб поліольного синтезу наночастинок сполуки Cu₂ZnSnSe₄ (Cu₂ZnSnS₄), де як джерело Se (S) використано аморфний селен (сірку) замість традиційної селеномочевини (тіомочевини). Підібрано оптимальні умови синтезу: температуру (T = 553 K), час (τ = 120 хв) та молярне співвідношення компонентів у прекурсорі (2:1,5:1:4), при яких нанокристали мали однофазну структуру кестеритного типу та склад (CCu = 29,0 ат.%, CZn = 12,1 ат.%, CSn = 12,7 ат.%, CSe(S) = 46,2 ат.%), близький до стехіометричного. Використання для синтезу елементарного селену дозволило значно здешевити процедуру одержання цих сполук. Вперше з використанням безпечних для здоров'я людини та екології прекурсорів розроблено метод синтезу наночастинок твердого розчину Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ з однофазною структурою та керованим складом. З використанням суспензій цих частинок низькотемпературним методом 3D друку одержані плівки з контрольованими характеристиками. В результаті вдалося спростити процес нанесення плівок твердих розчинів за рахунок відмови від відпалу зразків Cu₂ZnSnS₄, при температурах (773–823) K в середовищі селену, зменшити собівартість синтезу, використавши як джерела халькогенів елементарні сірку і селен замість високовартісних органоселенідів та органічних розчинників. Установлено фізико-технологічні умови отримання методом 3D друку однофазних високотекстурованих та суцільних плівок ZnO, NiO, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ з великими розмірами ОКР (L), низьким рівнем мікродеформацій та мікронапружень, густиною дислокацій і керованою стехіометрією, придатних для приладового використання. Виявлені умови їх післяростового відпалу (Ta), що забезпечують покращення якості структури плівок та видалення сторонніх органічних домішок.

2. The Ph.D. thesis is devoted to creating of materials science bases for controlling the structure-sensitive characteristics of nanoparticles and films NiO, ZnO, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄, obtained with the help of 3D printing under different physical and technological conditions, and their optimization. As a result, model samples of multilayer structures were obtained, suitable in the future for the creation of electronic devices, primarily solar cells (SC) of the third generation. SC based on absorption layers Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ at this time, they remain inefficient, due to the formation of a large number of secondary phases and inherent structural defects in the material and the non-optimized design of the devices. Increasing the efficiency of photoconverters is possible by optimizing their design and using single-phase structurally perfect films with a controlled ensemble of intrinsic point defects. The methods of obtaining SC working layers should be easily scalable, low-energy, vacuum-free and

environmentally safe. To achieve the set goal, in the work on the development of physical processes in SE based on heterojunctions (HJs) was carried out n-CdS/Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ with current absorbing layers n-ITO(ZnO) and the optimal composition of the solid solution of the kesterite compound and the design characteristics of thin-film FEPs, which ensure their maximum efficiency, were determined. The maximum theoretical efficiency of such CE was calculated. For obtaining single-phase films of solid solutions Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ and metal oxides with the specified composition and characteristics, a procedure was proposed in work, which included the synthesis of nanoparticles of these compounds of controlled chemical composition and the creation of inks, which were subsequently used for applying films by a low-temperature method of printing on a printer. In organic impurities that were used in the synthesis of nanoparticles and the creation of inks and to improve the structural quality of the films, they are annealed at the last stage. Using a 3D printer with inks based on synthesized nanoparticles, films of oxide and kesterite compounds with reproducible characteristics were printed by replacing the traditional head with one that allows this. Their morphological, structural, substructural, optical, electrophysical properties and elemental composition were studied depending on the printing and post-growth annealing conditions. Thus, in work based on the tested software, the determination of optical energy losses in SC with a glass construction was carried out for the first time n-ITO(ZnO)/n-CdS/p-Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄/back contact. The influence of these losses on the photoelectric characteristics of the devices was studied, as a result of which the optimal composition of the solid solution was selected (Cu₂ZnSn(S_{0,30}Se_{0,70})₄ according to [1] i Cu₂ZnSn(S_{0,48}Se_{0,52})₄ according to [2]) and FEP design and defined physically appropriate thicknesses of functional layers of the device (dZnO = 100 nm, dCdS = 25 nm). For the first time, a new method of polyol synthesis of nanoparticles of the compound was proposed Cu₂ZnSnSe₄ (Cu₂ZnSnS₄), whereas the source Se (S) amorphous selenium (sulfur) was used instead of traditional selenourea (thiourea). Optimum synthesis conditions were selected: temperature (T = 553 K), time (= 120 min), and the molar ratio of the components in the precursor (2:1,5:1:4), in which the nanocrystals had a single-phase kesterite-type structure and composition (CCu = 29,0 at.%, CZn = 12,1 at.%, CSn = 12,7 at.%, CSe(S) = 46,2 at.%), close to stoichiometric. The use of elemental selenium for the synthesis made it possible to significantly reduce the cost of the procedure for obtaining these compounds. For the first time, a synthesis method of solid solution nanoparticles was developed using precursors that are safe for human health and ecology Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ with a single-phase structure and controlled composition. With the use of these particles, films with controlled characteristics were obtained by the low-temperature method of 3D printing. As a result, it was possible to simplify the process of applying films of solid solutions due to the refusal of annealing the samples Cu₂ZnSnS₄, at temperatures (773 - 923) K in the environment of selenium, to reduce the cost of synthesis by using elemental sulfur and selenium as sources of chalcogen instead of high-cost organoselenides and organic solvents. The physical and technological conditions for obtaining single-phase highly textured and continuous films by 3D printing have been established ZnO, NiO, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ with large CSR sizes (L), low level of microdeformations and microstress micro stresses on density and controlled stoichiometry, suitable for instrument use. The conditions of their post-growth annealing have been revealed (T_a), which ensure the improvement of the quality of the film structure and the removal of extraneous organic impurities.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Освоєння нових технологій транспортування енергії, впровадження енергоефективних, ресурсозберігаючих технологій, освоєння альтернативних джерел енергії

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- Kakherskyi S.I., Diachenko O.V., Opanasyuk N.M, Opanasyuk A.S. Optical Losses in Glass/ITO(ZnO)/CdS/Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ Solar Cells with Diferent Kesterite Composition. Transactions on Electrical and Electronic Materials, 2022. №23. P. 552–562.
- Kakherskyi S., Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Vaziev J., Opanasyuk A., Gnatenko Yu. Efect of Different Selenium Precursors on Structural Characteristics and Chemical Composition of Cu₂ZnSnSe₄ Nanocrystals. Acta Physica Polonica A, 2022. №141(5). P. 487 – 499.
- Kakherskyi S.I., Dobrozhan O.A., Pshenychnyi R.M., Vorobiov S.I., Havryliuk, Ye. O., Komanicky V., Plotnikov S.V., Opanasyuk A.S. Influence of Low-Temperature Annealing on the Structure and Chemical Composition of Cu₂ZnSnS₄ Films Deposited on Flexible Polyimide Substrates. Materials Science, 2022. № 4. P. 572 – 581.
- Kakherskyi S., Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Vaziev, Ja. G., Bukivskii A.P., Bukivskij P.M., Gnatenko, Yu. P., Opanasyuk A. Structural, microstructural, chemical, and optical properties of NiO nanocrystals and films obtained by 3D printing. Applied Physics A, 2021. №127(715). P. 1-17.

Наукова (науково-технічна) продукція: пристрої; матеріали

Соціально-економічна спрямованість: створення принципово нової продукції (матеріалів, технологій тощо) для забезпечення експортного потенціалу та заміщенню імпорту; поліпшення стану навколишнього середовища; економія енергоресурсів

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації: Планується до впровадження

Зв'язок з науковими темами: 0116U002619, 0119U100398

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Опанасюк Анатолій Сергійович
2. Anatolii Opanasyuk

Кваліфікація: д. ф.-м. н., професор, 01.04.01

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-1888-3935

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Сумський державний університет

Код за ЄДРПОУ: 05408289

Місцезнаходження: вул. Римського-Корсакова, буд. 2, Суми, Сумський р-н., 40007, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Денисов Станіслав Іванович
2. Stanislav Denisov

Кваліфікація: д. ф.-м. н., професор, 01.04.07**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0001-9590-1001**Додаткова інформація:****Повне найменування юридичної особи:** Інститут прикладної фізики Національної академії наук України**Код за ЄДРПОУ:** 05399225**Місцезнаходження:** вул. Петропавлівська, буд. 58, Суми, Сумський р-н., 40000, Україна**Форма власності:****Сфера управління:** Національна академія наук України**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Зайцев Роман Валентинович
2. Roman Zaitsev

Кваліфікація: д. т. н., доц., 01.04.07**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0003-2286-8452**Додаткова інформація:****Повне найменування юридичної особи:** Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"**Код за ЄДРПОУ:** 02071180**Місцезнаходження:** вул. Кирпичова, буд. 2, Харків, Харківський р-н., 61002, Україна**Форма власності:** Державна**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України**Ідентифікатор ROR:****Рецензенти****Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Гончаров Олександр Андрійович
2. Oleksandr Goncharov

Кваліфікація: д. ф.-м. н., професор, 01.04.07**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-9275-0073**Додаткова інформація:****Повне найменування юридичної особи:** Сумський державний університет

Код за ЄДРПОУ: 05408289

Місцезнаходження: вул. Римського-Корсакова, буд. 2, Суми, Сумський р-н., 40007, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Шабельник Юрій Миколайович

2. Yurii Shabelnyk

Кваліфікація: к. ф.-м. н., доц., 01.04.07

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-7516-5518

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Сумський державний університет

Код за ЄДРПОУ: 05408289

Місцезнаходження: вул. Римського-Корсакова, буд. 2, Суми, Сумський р-н., 40007, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VIII. **Заключні відомості**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

Ододворець Лариса Валентинівна

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

Ододворець Лариса Валентинівна

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Бойко Антон Олександрович

Реєстратор

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна