

ВИСНОВОК

**про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів
дисертації Єрмакова Максима Сергійовича на тему
«Оптимізація характеристик наночастинок та плівок ZnO:In , Zn_2SnO_4 ,
 $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ для формування функціональних шарів електронних
приладів», поданої на здобуття ступеня доктора філософії за
спеціальністю
105 «Прикладна фізика та наноматеріали»**

Характеристика особистості здобувача

Єрмаков Максим Сергійович у 2019 році закінчив Сумський державний університет за спеціальністю «Електронні пристрої та системи», освітній рівень «Бакалавр»; з 2019 до 2020 рр. навчався у Сумському державному університеті за спеціальністю «Електроніка», освітній рівень «Магістр». З 2021 р. до 2025 р. включно був здобувачем наукового ступеня доктора філософії в Сумському державному університеті за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» на кафедрі електроніки і комп'ютерної техніки. З 2021 року і до цього часу здійснює наукову діяльність у Сумському державному університеті на посаді молодшого наукового співробітника.

Тему дисертації у останній редакції затверджено на засіданні Вченої ради СумДУ (протокол № 8 від «13» лютого 2025 р.).

За час навчання в аспірантурі Єрмаков М.С., зарекомендував себе сумлінним, відповідальним та високопрофесійним науковим працівником. Він опанував сучасні наукові методики та оволодів інноваційними підходами до здійснення наукових досліджень.

Єрмаков М. С. прийняв участь у таких всеукраїнських та міжнародних науково-практичних конференціях: «Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (MEICS)» (Дніпро, 2022, 2023, 2024 рр.), «Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ)» (Суми, 2022, 2023, 2024 рр.),

«Nanotechnologies and Nanomaterials (NANO)» (Львів, 2022), «IEEE KhPI Week on Advanced Technology (KhPI)» (Харків, 2022, 2024 pp.), «IEEE International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics (UkrMiCo)» (Київ, 2023 р.) та «IEEE International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP)» (Братислава (Словачина) 2023 р. та Рига (Латвія) 2024 р.).

Об'єктом дослідження дисертації є процеси фазо- і структуроутворення у НЧ та плівках оксидних і кестеритних сполук, нанесених хімічними методами за різних фізико-технологічних умов, та вплив умов одержання на характеристики цих наноматеріалів.

Актуальність теми

Швидкий прогрес у розвитку технологій сприяє всезростаючому попиту на електронні прилади з покращеною продуктивністю та більшою функціональністю. Це потребує пошуку нових напівпровідникових матеріалів для виготовлення їх функціональних шарів. В останні роки особливу увагу до себе привертають прозорі провідні оксиди. Особливе місце серед цих сполук займає оксид цинку (ZnO), який являє собою напівпровідниковий матеріал *n*-типу провідності. Проте застосування бінарних прозорих провідних оксидів обмежене через хімічну або термічну нестабільність у певних середовищах та вичерпання можливостей покращення характеристик. Це обумовило пошук нових матеріалів TCO, серед яких найбільшу увагу привертає система $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ та станат цинку (Zn_2SnO_4), який утворюється в ній. Zn_2SnO_4 відомий як важливий функціональний матеріал з широкою забороненою зоною (33) ($E_g = (3,3\text{-}4,2)$ eV), високою рухливістю електронів ($\mu = (10 - 15)$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) та низьким поглинанням у видимій області оптичного спектра. Ці унікальні характеристики привели до широкого застосування сполуки для створення фотоперетворювачів, анодів літій-іонних батарей, каталізаторів, датчиків різних горючих газів і вологи.

Твердий розчин $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ у наш час розглядається як перспективний матеріал для створення сонячних елементів третього

покоління. Однак на сьогоднішній день фотоелектричні перетворювачі, створені з використанням поглинальних шарів цієї сполуки, досягли ефективності лише 13,45% при теоретично можливому значенні (30,4-33,8)%. Причиною низької ефективності сонячних елементів на основі шарів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ є вузька область гомогенності сполуки, що зумовлює велику кількість структурних дефектів і вторинних фаз під час росту плівок.

Гетеропереходи $p\text{-NiO}/n\text{-ZnO}$ між оксидними сполуками можуть бути використані для розробки портативних ультрафіолетових детекторів, транзисторів, газових сенсорів, прозорих у видимій області спектру сонячних елементів, тощо. Однак, на сьогоднішній день, значна кількість цих гетеропереходів виготовляється за допомогою дорогих і складних фізичних методів. В той же час для використання таких структур в геліоенергетиці та гнучкій електроніці потрібно застосування низькоенергетичних і дешевих хімічних методів. Нажаль, такі гетеропереходи на цей час досліджені не достатньо.

Для підвищення характеристик електронних приладів на основі плівок $\text{ZnO}:\text{In}$, Zn_2SnO_4 , $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$, отриманих хімічними методами, необхідно всебічно дослідити вплив фізико-технологічних параметрів нанесення та термічних відпалів на їх структурні, субструктурні, морфологічні, електрофізичні й оптичні властивості. Також важливо розробити принципово нові підходи до створення гетеропереходів, які базуються на цих матеріалах. Таким чином, дослідження спрямовані на пошук і створення ефективних та довговічних матеріалів, які можуть бути використані, як функціональні шари приладів гнучкої електроніки, геліоенергетики та оптоелектроніки, є актуальними.

Зв'язок роботи з науковими програмами та темами

Дисертаційна робота виконана в науково-дослідній лабораторії оптоелектроніки та геліоенергетики кафедри електроніки і комп'ютерної техніки Сумського державного університету. Результати роботи одержані під час виконання держбюджетних тем № 0122U000787 (2022-2024 рр.)

«Керування структурно-фазовим станом наночастинок і плівок нових оксидних матеріалів, нанесених хімічними методами, для потреб гнучкої електроніки і геліоенергетики» (відповідальний виконавець); № 0121U112687 (2024-2025 pp.) «Інноваційні технології оперативного визначення забруднюючих речовин, що потрапляють у навколишнє середовище (грунти, вода, повітря) внаслідок військових дій» (виконавець); № 0124U000541 (БФ/25-2021) (2024-2025 pp.) «Синтез та оптимізація властивостей наноструктурованих плівок системи Cu-Sn-S легованої домішками Zn, Mg, Mn, Se для приладів геліоенергетики та термоелектроніки» (виконавець); науково-дослідної роботи за договором М/58-2023 від 25.08.2023 р. (2023-2024 pp.) «3D-друковані функціональні елементи для гнучких електронних пристроїв» (виконавець); гранту NATO SPS Project 5916 (2021-2022 pp.) «3D printed functional elements for flexible electronic devices» (виконавець).

Особистий внесок дисертанта полягає у проведенні самостійного аналізу літератури за тематикою дисертації, а також у виборі методик для експериментального визначення характеристик наночастинок та плівок. Формулювання мети і завдань дослідження, а також обговорення отриманих результатів здійснювалися разом із науковим керівником, доктором фіз.-мат. наук А.С. Опанасюком. Синтез наночастинок оксидних і кестеритних сполук проводився у співпраці з кандидатом хім. наук Р.М. Пшеничним (СумДУ, Україна). Дисертант самостійно отримував плівки сполук ZnO:In , Zn_2SnO_4 , $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ і проводив дослідження їх морфологічних, структурних, оптичних та електричних характеристик, а також здійснював аналіз одержаних результатів. Вимірювання спектрів фотолюмінесценції та фотопровідності виконувалися спільно з доктором фіз.-мат. наук Ю.П. Гнатенком, кандидатом фіз.-мат. наук А.П. Буківським, науковими співробітниками П.М. Буківським (Інститут фізики НАН України, м. Київ, Україна) та кандидатом фіз.-мат. наук Р.В. Гамерником (Львівський національний університет, м. Львів, Україна). Дослідження морфології зразків та спектрів Раманівського розсіювання проводилися за участі

професора V. Muñoz-Sanjosé та наукового співробітника О.В. Климова (Університет Валенсії, м. Валенсія, Іспанія). Особисто автором підготовлено статті [1-4,6,7,9,10] та тези доповідей [12-20]. Статті [5,8], написані у співавторстві. Більшість результатів представлено на наукових конференціях і семінарах особисто здобувачем. Усі наукові положення та висновки, представлені до захисту, належать автору дисертації.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків та рекомендацій, що сформульовані в дисертації

Дисертаційне дослідження Єрмакова Максима Сергійовича виконано на високому методичному рівні з використанням комплексу сучасних методів дослідження. Основні наукові положення та висновки, сформульовані в дисертації, логічно випливають із одержаних результатів та є достатньо обґрунтованими. Вони відповідають поставленій меті та завданням дослідження. Чітко структуровано основні напрямки дослідження, зокрема питання синтезу наночастинок та одержання плівкових структур з контрольованими властивостями. Результати досліджень доповідались та обговорювались на міжнародних науково-технічних конференціях, а також опубліковані в наукових міжнародних та фахових виданнях. Про достовірність отриманих результатів свідчить їх взаємоузгодженість та відповідність літературним даним.

Наукова новизна результатів

1. Уперше проведено комплексне дослідження структурних, субструктурних, оптичних та електричних характеристик плівок ZnO:In , нанесених методом пульсуючого спрею піролізу з екологічно чистих і нетоксичних молекулярних розчинів з різним вмістом In (1-10 ат. %). Встановлено, що введення невеликої кількості In (до 3 ат. % у прекурсорі) у сполуку ZnO покращує її структурні, оптичні та електричні характеристики.

2. Визначено оптимальний час синтезу гідротермальним методом НЧ Zn_2SnO_4 ($\tau = 28$ годин) з однофазною структурою та керованим складом з застосуванням, як мінералізатора, лугу KOH . З використанням наночорнил на

основі суспензії цих частинок методом розпилення отримано плівки станату цинку та визначено оптимальні умови їх післяростового відпалу в атмосфері аргону ($T_B = (673-723) \text{ K}$).

3. Уперше встановлено фізико-технологічні умови нанесення плівок твердого розчину $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ з великими розмірами областей когерентного розсіювання, низьким рівнем мікрореформацій, малою густиною дислокацій та керованою стехіометрією, придатних для приладового використання, методом пульсуючого спреї-піролізу. Виявлено, що введення невеликої кількості Mg ($y \leq 0,2$ ат. % у прекурсорі) у сполуку $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ покращує її структурні характеристики та зменшує ширину 33 до значень, що відповідають оптимуму Шоклі–Квейссера.

4. Простим низькотемпературним хімічним методом створено прототип сонячного елемента з конструкцією ITO/IZO/*n*-ZnO/*p*-NiO/Cu та визначено оптимальну температуру його відпалу ($T_B = 723 \text{ K}$), яка покращує оптичні та електричні характеристики отриманої структури.

Практичне значення отриманих результатів

Створено автоматизовану лабораторну установку для нанесення плівок оксидних і кестеритних сполук методом пульсуючого спреї-піролізу, яка може слугувати основою для створення промислового процесу формування тонких шарів цих сполук із контрольованими характеристиками для приладового використання.

Розроблено економічно доцільні хімічні методи отримання однофазних наночастинок і плівок сполук $\text{ZnO}:\text{In}$, Zn_2SnO_4 , $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$, які можуть бути використані в подальшому для формування функціональних шарів електронних приладів із покращеними характеристиками. Визначено вплив умов синтезу НЧ та нанесення плівок цих сполук, на їх структурні, оптичні, електричні характеристики та елементний склад, що сприяє подальшому вдосконаленню технологій створення наноматеріалів цих сполук.

Розроблено прототип сонячного елемента з конструкцією ITO/IZO/*n*-ZnO/*p*-NiO/Cu. Гетероструктури на основі переходу *n*-ZnO/*p*-NiO крім того

демонструють перспективність для виготовлення недорогих детекторів ультрафіолетового випромінювання, газових сенсорів і інших приладів електроніки.

Повнота викладу матеріалів дисертації в опублікованих працях, персональний внесок здобувача

Результати дисертаційної роботи опубліковано у 20 працях, з яких 5 статей у журналах, що індексуються наукометричними базами Scopus та WoS та належать до кuartилів Q1 - Q2, та 5 статей у матеріалах Міжнародних наукових конференцій, що індексуються наукометричною базою Scopus, 9 тез доповідей та 1 патент на корисну модель.

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. The effect of annealing on the structural, optical, and electrical characteristics of multilayer structures with ZnO/NiO heterojunctions // **Yermakov M.**, Pshenychnyi R., Opanasyuk A., Gnatenko Yu., Bukivskij P., Bukivskii A., Klymov O., Muñoz-Sanjosé V., Gamernyk R. // Applied Surface Science Advances. – 2025. – V.25. – P.100668. (**Scopus, WoS; IF= 7.5**), **Q1**.

2. Chemical composition, structural, optical and electrical characteristics of IZO films applied by the spray-pyrolysis method with molecular solutions // **Yermakov M.**, Pshenychnyi P., Opanasyuk A., Klymov O., Muñoz-Sanjosé V., Gnatenko Yu. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics– 2025. – V.36. – P.515. (**Scopus, WoS; IF= 2,8**), **Q2**.

3. Optical and electrical properties of ZnO/NiO heterojunctions obtained by the spray-pyrolysis method // **Yermakov M.**, Pshenychnyi R., Opanasyuk A., Klymov O., Muñoz-Sanjosé V. // Journal of Materials Science. – 2024. – V. 59. – P.15738–15751. (**Scopus, WoS; IF = 3.5**), **Q2**.

4. Structural features of $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ solid solution films for third-generation solar cells // **Yermakov M.**, Pshenychnyi R., Opanasyuk A., Gnatenko Yu., Klymov O., Martínez M.C.-Tomás Muñoz-Sanjosé V. // Journal of Alloys and

Compounds. – 2023. – V. 935 (2). – P.168117. (**Scopus, WoS; IF= 5.8**), **Q1**.

5. Synthesis of Zn_2SnO_4 particles and the influence of annealing temperature on the structural and optical properties of Zn_2SnO_4 films deposited by spraying nanoinks // Klymov O., **Yermakov M.**, Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Agouram S., Martínez-Tomas M.C., Opanasyuk A., Muñoz-Sanjose V. // *Applied Surface Science Advances*. – 2023. – V.18. – P.100521. (**Scopus, WoS; IF= 6.2**), **Q1**.

6. The Influence of Magnesium Doping on the Structural Characteristics of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanoparticles Obtained by the Polyol Method // **Yermakov M.**, Boiko B., Vasyliiev V., Pshenychnyi R., Diachenko O. // *IEEE International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2024)*, Sept 8-13, 2024. pp. 1-5. (**Scopus**).

7. Effect of Indium Doping on Structural and Optical Characteristics of ZnO:In Nanoparticles // **Yermakov M.**, Yevdokymenko V., Pshenychnyi R., Novhorodtsev A., Opanasyuk A., Shkyria Y. // *2024 IEEE 5th KhPI Week on Advanced Technology, IEEE Conference*, Oct 7-11, 2024, pp. 1-6. (**Scopus**).

8. Morphological, Structural, Substructural Characteristics and Chemical Composition of Zn_2SnO_4 Nanoparticles // Lufar S., **Yermakov M.**, Pshenychnyi R., Berezhna O., Opanasyuk A. // *IEEE International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2023)*, Bratislava, Slovakia, Sep. 10-15, 2023, pp. NSS18-1-NSS18-6. (**Scopus**).

9. Zn_2SnO_4 Films for Use as Transparent Conductive Layers of Electronic Devices // **Yermakov M.**, Pshenychnyi R., Opanasyuk A., Klymov O. // *6th IEEE International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics, UkrMiCo 2023*, pp. 317-321. (**Scopus**).

10. Structural Characteristics and Chemical Composition of $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ Films for Solar Cells // **Yermakov M.**, Pshenychnyi R., Diachenko O., Pysanyi O. and Opanasyuk A. // *2022 IEEE 3rd KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek)*, Kharkiv, Ukraine, 2022, pp. 1-5. (**Scopus**).

11. Спосіб одержання тонких плівок напівпровідникових твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ // Пшеничний Р.М., Єрмаков М.С., Опанасюк А.С.

// Патент на корисну модель № 153358. Номер заявки: u 2022 04900. Дата подання заявки: 21.12.2022. Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 22.06.2023. Публікація відомостей про державну реєстрацію: 21.06.2023, Бюл.№ 25

Наукові праці апробаційного характеру

12. Influence of Mg doping on structural characteristics and chemical composition of kesterite compound $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ // Shkyria Y., **Yermakov M.**, Pshenychnyi R., Opanasyuk A. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2022). Матеріали та програма міжнародної науковотехнічної конференції студентів та молодих вчених, (Суми, 18–22 квітня 2022 р.), С.75.

13. Raman investigations of $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ films with different chemical composition // **Yermakov M.S.**, Pshenychnyi R.M., Opanasyuk A.S., Klymov O.V., Muñoz-Sanjósé V. // International research and practice conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2022, Lviv, Ukraine, 25 - 27 August 2022, P. 427.

14. Influence of anneal temperature on morphology, structure and chemical composition of zinc oxide films printed by 3D printer // Dobrozhan O.A., **Yermakov M.S.**, Opanasyuk A.S. // International research and practice conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2022, Lviv, Ukraine, 25 - 27 August 2022, P. 263.

15. Структурні та субструктурні характеристики плівок ZnO легованого індієм // **Єрмаков М.**, Пшеничний Р., Шкиря Ю., Опанасюк А. // VII Всеукраїнська науково-практична конференція (MEICS-2022), Дніпро, 23-25 листопада 2022 року, С.2.

16. Вплив легування In на ширину забороненої зони плівок ZnO для потреб сонячної енергетики // **Єрмаков М.С.**, Киричко С.В. Пшеничний Р.М., Опанасюк А.С. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2023). Матеріали та програма міжнародної науковотехнічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 24–28 квітня 2023 року), С.70.

17. Вплив відпалів на структурні характеристики гетеропереходів ZnO/NiO, отриманих методом розпилення наночорнил // Кахерський С., Опанасюк А., **Єрмаков М.**, Пшеничний Р., Климов О. // VIII Всеукраїнська науково-практична конференція MEICS-2023 (Дніпро) 22-24 листопада 2023 р., С. 204-205.

18. Вплив температури відпалу на ширину забороненої зони плівок оксиду цинку легованого індієм // **Єрмаков М.**, Пшеничний Р., Опанасюк А., Старіков В. // VIII Всеукраїнська науково-практична конференція MEICS-2023 (Дніпро) 22-24 листопада 2023 р., С. 220-221.

19. Вплив відпалів на оптичні характеристики гетероструктури CZMTS/ZnO // **Єрмаков М.**, Бойко Б., Пшеничний Р., Опанасюк А. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2024). Матеріали та програма міжнародної науковотехнічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 22–26 квітня 2024 року), С.41.

20. Фазовий склад матеріалів гетеропереходів ITO/IZO/*n*-ZnO/*n*-Zn₂SnO₄/*p*-Cu₂Zn_{0,8}Mg_{0,2}SnS₄ // **Єрмаков М.**, Бойко Б., Пшеничний Р., Опанасюк А. // IX Всеукраїнська науково-практична конференція MEICS-2024 27-29 листопада 2024 р., м. Дніпро, Україна, С. 262-263.

Наведені публікації містять результати безпосередньої роботи здобувача на окремих етапах дослідження, повною мірою відображають основні положення та висновки роботи. Авторська участь здобувача в опублікованих наукових працях погоджена зі співавторами.

Оцінка мови та стилю дисертації

Матеріали дисертації викладено хорошою науковою українською мовою, за формально-логічною структурою, послідовно, з дотриманням наукового стилю написання.

Відповідність фаху

Дисертаційна робота відповідає спеціальності 105 - Прикладна фізика та наноматеріали.

Відсутність (наявність) порушення академічної доброчесності.

За результатами перевірки дисертаційної роботи Єрмакова Максима Сергійовича на тему «Оптимізація характеристик наночастинок та плівок ZnO:In , Zn_2SnO_4 , $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ для формування функціональних шарів електронних приладів», на наявність ознак академічного плагіату встановлено коректність посилань на першоджерела для текстових та ілюстративних запозичень; навмисних спотворень не виявлено. Звідси можна зробити висновок про відсутність порушень академічної доброчесності.

Загальний висновок

Дисертаційна робота Єрмакова Максима Сергійовича за актуальністю проблеми, методичними підходами, обсягом, ґрунтовністю аналізу та інтерпретацією отриманих даних, повнотою викладу принципів наукових положень, науково-теоретичним та практичним значенням 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, з урахуванням виконання у повному обсязі освітньої складової освітньо-наукової програми та індивідуального плану наукової роботи, заслуговує присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 - Прикладна фізика та наноматеріали.

Голова апробаційної ради
зі спеціальності
105 «Прикладна фізика
та наноматеріали»,
доцент кафедри ЕЗПФ,
доктор фіз.-мат. наук, професор



Юрій ШКУРДОДА