

На правах рукописи



Туленин Станислав Сергеевич

ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК In_2S_3 , In_2Se_3 И
ХАЛЬКОПИРИТНЫХ СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор Марков Вячеслав Филиппович.

Официальные оппоненты:

Линников Олег Дмитриевич, доктор химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, заведующий лабораторией химии редких элементов;

Воронин Владимир Иванович, кандидат физико-математических наук, ФГБУН Институт физики металлов УрО РАН, старший научный сотрудник лаборатории нейтронных исследований вещества.

Ведущая организация ФГБОУ ВПО "Воронежский государственный университет"

Защита состоится 19.11.2015 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр-т Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан «_____» _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Л.К. Неудачина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Актуальной проблемой современной солнечной энергетики является создание доступных, экологически безопасных, а главное эффективных материалов для преобразователей солнечного излучения. Важное место в их ряду занимают In_2S_3 , In_2Se_3 и халькопиритные структуры на их основе CuInS_2 (CIS) и CuInSe_2 (CISE). Для получения этих материалов в тонкопленочном виде широко используют молекулярно-лучевую эпитаксию, различные высокотемпературные и вакуумные методы. Однако, несмотря на относительно высокий коэффициент преобразования солнечного излучения с использованием CIS и CISE, стоимость 1 Вт энергии остается относительно высокой.

Перспективным методом получения пленок In_2S_3 , In_2Se_3 , CuInS_2 и CuInSe_2 является метод химического осаждения из водных сред, который отличается простотой аппаратного оформления, гибкостью условий проведения процесса синтеза, возможностью нанесения слоев на подложки различной природы и формы. Метод принципиально облегчит получение тонкопленочных материалов солнечной энергетики и одновременно может значительно снизить стоимость получения энергии. Однако в литературе крайне мало данных по получению пленок сульфидов и селенида индия осаждением из водных растворов, отсутствуют данные по кинетике их осаждения, структуре и свойствам. Основная причина существующего положения заключается в сложной химии водных растворов индия, образующего устойчивые гидроксокомплексы. Необходим комплексный подход, включающий определение условий осаждения, изучение кинетики и механизма формирования твердой фазы, структуры, состава и фотоэлектрических свойств пленок, на основе In_2S_3 , In_2Se_3 .

Целью настоящей работы являлось определение условий гидрохимического осаждения In_2S_3 , In_2Se_3 , их совместного осаждения с Cu_2S и Cu_2Se , изучение кинетики осаждения с получением пленок In_2S_3 , In_2Se_3 , Cu_2S , Cu_2Se , установление взаимосвязей между структурой, морфологией, составом и функциональными свойствами осаждаемых слоев, химический синтез пленок халькопиритных структур в системах $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ и $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{Se}_3$, выявление механизма зарождения и формирования пленок.

Работа выполнялась при поддержке гранта РФФИ № 11-03-00063-а "Тонкие пленки на основе халькопирита $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ – перспективные материалы солнечной энергетики: фундаментальные исследования и практические приложения" (2011-2013 гг.), гранта РФФИ № 14-03-00121 "Тонкие пленки на основе структур халькопирита для

солнечных элементов – гидрохимическая технология осаждения, фундаментальные свойства и практические приложения", в рамках программы 211 Правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006 и в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 4.1270.2014/К "Разработка физико-химических основ и алгоритма коллоидно-химического синтеза пленок халькогенидов металлов для фотоники и сенсорной техники" (2014-2015 гг.).

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих **задач**:

1. Путем анализа ионных равновесий в системах «соль металла – комплексообразующий агент – халькогенизатор» определить граничные условия образования индивидуальных и сопутствующих фаз In_2S_3 , In_2Se_3 , $\text{In}(\text{OH})_3$, области совместного осаждения In_2S_3 и Cu_2S , In_2Se_3 и Cu_2Se .

2. Провести комплексные кинетические исследования химического осаждения In_2S_3 и In_2Se_3 из виннокислых растворов с определением частных порядков по реактантам и выводом формально-кинетических уравнений скоростей образования твердой фазы.

3. Гидрохимическим осаждением получить как индивидуальные пленки In_2S_3 , In_2Se_3 , Cu_2S , Cu_2Se , так и слои в результате совместного осаждения In_2S_3 и Cu_2S , In_2Se_3 и Cu_2Se с целью формирования халькопиритных структур на их основе.

4. Определить толщину, фазовый и элементный состав, кристаллическую структуру и морфологию полученных пленок с выявлением их взаимосвязей с условиями осаждения, исследовать фотоэлектрические свойства полученных пленок.

5. Определить влияние термообработки на состав и структуру химически осажденных пленок сульфида индия.

6. Предложить механизм зарождения и химического осаждения пленок In_2S_3 и In_2Se_3 из водных растворов.

Научная новизна

1. Определены условия химического осаждения In_2S_3 тиацетамидом, In_2Se_3 селеномочевинной и селеносульфатом натрия, а также области совместного осаждения Cu_2S и In_2S_3 тиомочевинной в гидроксидной и трилонатной системах; Cu_2Se и In_2Se_3 селеносульфатом и селеномочевинной в гидроксидной системе.

2. Впервые проведены комплексные кинетические исследования гидрохимического осаждения In_2S_3 тиацетамидом в винно-гидроксиламинной и In_2Se_3 селеномочевинной в виннокислой системах в условиях самопроизвольного зарождения твердой фазы с определением частных порядков реакций по реактантам, энергий активации процессов,

составивших 26.9 и 54.88 кДж/моль, и выводом формально-кинетических уравнений скоростей превращения соли индия в In_2S_3 и In_2Se_3 .

3. Впервые гидрохимическим осаждением тиацетамидом в винно-гидроксиламинной системе на ситалловых подложках получены пленки In_2S_3 толщиной до 4200 нм.

4. Впервые методом гидрохимического осаждения в виннокислой системе получены пленки In_2Se_3 толщиной до 300 нм с хорошей адгезией к ситалловой, стеклянной и молибденовой подложкам.

5. Установлено, что химически осажденные пленки In_2S_3 имеют нанокристаллический характер и близкий к стехиометрическому состав, кристаллизуясь в кубической структуре $I4_1/amd - D^{19}_{4h}$ с $a = 1.0374$ нм. При 548-768 К выявлена термоокислительная деструкция нанопорошка In_2S_3 , а при 574 К установлен фазовый переход In_2S_3 из α - в β -модификацию.

6. Впервые совместным осаждением Cu_2S и In_2S_3 тиомочевинной в трилонатной системе получены нанокристаллические пленки $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ толщиной до 400 нм, а гидрохимическим осаждением сэндвич-структур $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ с отжигом в атмосфере серы пленки CuInS_2 толщиной до 500 нм, имеющие халькопиритную структуру с параметрами решетки $a = 7.110$ нм, $c = 19.300$ нм.

7. Установлено, что химически осажденные пленки In_2Se_3 кристаллизующуюся в гексагональной структуре с параметрами кристаллической решетки $a = 0.400$ нм, $c = 1.924$ нм и размерами нанокристаллитов в составе глобулярных образований 50-70 нм. При совместном осаждении Cu_2Se и In_2Se_3 селеносульфатом натрия в гидроксидной системе впервые получены пленки твердых растворов $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$.

8. Предложены различные по своей природе механизмы зарождения пленок сульфида и селенида индия с активным участием в первом случае коллоидной серы.

9. Определены тип проводимости и оптическая ширина запрещенной зоны для химически осажденных пленок In_2S_3 и In_2Se_3 , составившая 2.35 и 2.8 эВ соответственно.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Определены рабочие рецептуры и синтезированы гидрохимическим осаждением тиацетамидом в винно-гидроксиламинной системе пленки In_2S_3 , селеномочевинной в виннокислой системе пленки In_2Se_3 , селеносульфатом натрия в гидроксидной системе слои $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$, тиомочевинной в трилонатной системе слои $\text{Cu}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_y\text{O}_{1-y}$.

2. Определены рабочие параметры отжига сэндвич-структур $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ в атмосфере серы с получением пленок CuInS_2 .

3. Определена термическая устойчивость пленок и порошков In_2S_3 в интервале температур от 298 до 758 К.

4. Изготовлены экспериментальные образцы тонкопленочных гетероструктур с участием гидрокхимически осажденных пленок In_2S_3 для преобразования солнечного излучения, имеющие фото-ЭДС до 190 мВ.

Методологической и теоретической основой диссертационного исследования служат работы отечественных и зарубежных специалистов в области гидрокхимического синтеза тонких пленок халькогенидов металлов, получения полупроводниковых материалов для солнечных преобразователей, физической и коллоидной химии. В качестве источников информации использованы периодические издания, научные публикации, а также государственные стандарты и научно-исследовательские разработки. При проведении исследования и изложения материала были применены общенаучные теоретические и эмперические методы (систематизация, обобщение, анализ, наблюдение, дедукция и индукция, аналогия и др.), а также специальные методы научного познания (химический и физический анализ веществ, моделирование и др.).

Положения диссертации выносимые на защиту:

1. Результаты расчета граничных условий гидрокхимического осаждения In_2S_3 тиацетамидом, тиомочевинной, и In_2Se_3 селеносульфатом, селеномочевинной; результаты расчетов областей совместного осаждения Cu_2S и In_2S_3 , Cu_2Se и In_2Se_3 .

2. Результаты комплексных кинетических исследований по гидрокхимическому осаждению сульфида и селенида индия тиацетамидом в винно-гидроксиламинной и селеномочевинной и виннокислой системах.

3. Результаты определения элементного и фазового состава, кристаллической структуры, морфологии поверхности гидрокхимически осажденных пленок In_2S_3 , In_2Se_3 , $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$, $\text{Cu}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_y\text{O}_{1-y}$, CuInS_2 . Влияние состава реакционной смеси и температуры синтеза на структуру, морфологию, толщину и спектральные свойства осажденных слоев.

4. Результаты исследования состава, структуры и морфологии пленок и нанопорошков In_2S_3 при нагревании в интервале от 298 до 873 К.

5. Модели зарождения пленок сульфида индия(III) при осаждении тиацетамидом и пленок селенида индия(III) при осаждении селеномочевинной.

6. Фотоэлектрические свойства гидрокхимически осажденных пленок In_2S_3 , In_2Se_3 и гетероструктур с участием In_2S_3 .

Степень достоверности результатов исследования обусловлена использованием сертифицированного оборудования для проведения экспериментальных работ с получением воспроизводимых результатов в различных условиях, подтверждена соответствием теоретических расчетов и экспериментов, сопоставлением полученных результатов с результатами, приведенными в научной литературе по рассматриваемой тематике.

Личный вклад Туленина С.С. в получении научных результатов, изложенных в диссертации, заключается в том, что им самостоятельно выполнены термодинамические расчеты условий образования тонкопленочных фаз халькогенидов металлов, осуществлен их синтез и проведена их комплексная аттестация по составу, структуре, функциональным свойствам; обработаны экспериментальные данные, полученные методами РФЭ-спектроскопии, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, энергодисперсионного микроанализа, спектрофотометрии, рентгеновского фазового анализа, обратного резерфордского рассеяния; полученные результаты были им проанализированы, систематизированы и интерпретированы. Выбор направления исследования, формулировка задач и обсуждение части результатов проводилось совместно с научным руководителем д.х.н. Марковым В.Ф. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия проводилась совместно с Кузнецовым М.В. (д.х.н., заведующий лабораторией квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН), рентгеноструктурный анализ – Ворониным В.И. (к.ф.-м.н., ст.н.с. ИФМ УрО РАН), Ворохом А.С. (к.х.н., ст.н.с. ИХТТ УрО РАН) и Ермаковым А.Н. (к.х.н., ст.н.с. ИХТТ УрО РАН), растровая электронная микроскопия – Панкратовым А.А. (к.х.н., ст.н.с. ИВТЭХ УрО РАН) и Беликовым С.В. (к.т.н., доц. каф. ТиФМ ИММТ УрФУ), сканирующая зондовая микроскопия – Васильевой Д.С. (аспирантка ЦКП "Современные нанотехнологии" ИЕН УрФУ) под руководством Шура В.Я. (д.ф.-м.н., директор ЦКП "Современные нанотехнологии" ИЕН УрФУ), атомно-силовая микроскопия – Спивак Ю.М. (к.ф.-м.н., доц. каф. МНЭ СПбГЭТУ "ЛЭТИ"), термическая обработка в атмосфере серы – Титов А.А. (к.ф.-м.н., н.с. лаборатории наномасштабных мультиферроиков ИФМ УрО РАН) и Титов А.Н. (д.ф.-м.н., в.н.с. лаборатории наномасштабных мультиферроиков ИФМ УрО РАН).

Апробация работы. Материалы диссертации в форме докладов и сообщений обсуждались на I Всероссийской научно-практической конференции «Наноматериалы, нанотехнологии, nanoиндустрия» (Казань, 2010), I Всероссийской научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития полупроводниковой техники»

(Махачкала, 2010), Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи (Казань, 2010), V Международной научной конференции «Научный потенциал XXI века» (Ставрополь, 2011) VII Miedzynarodowej naukowipraktycznej konferencji “Perspektywiczne opracowania sa nauka I technikamu – 2011” (Poland, Przemysl, 2011), Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2012), XXII, XXIII, XXIV, XXV Всероссийской научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2012, 2013, 2014, 2015), Всероссийской научной конференции «Современные проблемы химической науки и образования» (Чебоксары, 2012), III Всероссийской молодежной конференции «Функциональные материалы и высокочистые вещества» (Москва, 2012), 15-ой научной молодежной школы «Физика и технология микро- и наносистем. Карбид кремния и родственные материалы» (Санкт-Петербург, 2012), I международной конференции «Развитие нанотехнологий» (Барнаул, 2012), VII, VIII Всероссийской школы-конференции «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2012, 2013), Всероссийской молодежной конференции «Физика и химия наноразмерных систем» (Екатеринбург, 2012), I Международной интернет-конференции «На стыке двух наук. Физико-химическая серия» (Казань, 2013), I Всероссийской научной интернет-конференции с международным участием «Спектрометрические методы анализа» (Казань, 2013), II Научно-технической конференции с международным участием (Санкт-Петербург, 2013), X, XI Российской ежегодной конференции «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2013, 2014), Всероссийской научно-практической конференции «Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии» (Екатеринбург, 2013), Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы развития науки» (Уфа, 2014), XXIII Международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и прибором ночного видения «ОРИОН» (Москва, 2014), Международной конференции «Surface Engineering for Research and Industrial Application» (Новосибирск, 2014), II научно-технической конференции «Химия в федеральных университетах» (Екатеринбург, 2014), IX Международной конференции молодых ученых по химии «Менделеев-2015» (Санкт-Петербург, 2015), Международном научном форуме "Бутлеровское наследие-2015" (Казань, 2015).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 49 работ, 1 монография, 15 статей, из них 13 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 32 тезиса докладов и статей на

Международных, Всероссийских и Региональных научных конференциях и получен 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав с выводами, общих выводов и библиографического списка, включающего 356 наименований цитируемой литературы. Работа изложена на 197 страницах, содержит 98 рисунков и 28 таблиц.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, показана ее научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также приведены результаты апробации работы.

В первой главе проведен обзор имеющихся публикаций о составе, структуре и функциональных свойствах In_2S_3 , In_2Se_3 , CuInS_2 и CuInSe_2 . Описаны их методы получения и области применения.

Показано, что халькогениды индия(III) и халькопиритыные структуры на их основе CuInS_2 , CuInSe_2 в виде тонких пленок являются перспективными материалами солнечной энергетики. Эти соединения обладают рядом уникальных электро-физических свойств таких, как высокий коэффициент абсорбции α солнечного излучения ($\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$), оптимальная ширина запрещенной зоны, сравнительно высокий КПД преобразования (до 20%), радиационная стойкость, потенциально низкая себестоимость изготовления фотопреобразователей.

Традиционно пленки In_2S_3 , In_2Se_3 , CuInS_2 и CuInSe_2 синтезируют высокотемпературными физическими методами, которые сопряжены с применением сложного технологического оборудования, глубокого и сверхглубокого вакуума, исходных веществ высокой чистоты и не всегда обеспечивает получение необходимых функциональных свойств. Значительный интерес представляет более простой в технологическом отношении метод химического осаждения из водных сред, который позволяет получать слои при температурах ниже 373 К без использования вакуума. К настоящему времени известно сравнительно небольшое число работ, в которых был использован метод химического осаждения пленок In_2S_3 , In_2Se_3 , CuInS_2 и CuInSe_2 из водных растворов. Однако в рассмотренных публикациях используются рецептурные подходы без обоснования выбора состава реакционной смеси, не рассмотрены вопросы взаимосвязи условий получения и состава пленок и совершенно не затронуты механизмы образования халькогенидов индия(III). Наряду с этим отсутствуют комплексные физико-

химические исследования по гидрохимическому получению пленок твердых растворов замещения в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ и $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ и какие-либо данные по термическому окислению нанокристаллических порошков и пленок халькогенидов индия(III), синтезированных химическим осаждением из водных сред.

Во второй главе описаны исходные реактивы и материалы, методики гидрохимического синтеза пленок In_2S_3 , In_2Se_3 , Cu_2S , Cu_2Se и структур на их основе, методика термической обработки сэндвич-структур $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$, дана краткая характеристика использованных физико-химических методов анализа.

Гидрохимическое осаждение пленок проводили в реакторах из молибденового стекла, которые помещали в водяной термостат марки ТС-ТБ-10, где обеспечивалась точность поддержания температуры ± 0.1 К. Синтез пленок сульфида индия из винно-гидроксиламинной системы проводили на ситалловые и стеклянные подложки из реакционных смесей, содержащих растворы нитрата индия, винной кислоты, гидроксиламина солянокислого и тиацетамида в течение 120 мин при температуре 353 К. Пленки селенида индия осаждались на ситалловые, молибденовые и стеклянные подложки из реакционной смеси, содержащей нитрат индия, винную кислоту, сульфит натрия и селеномочевину. Время осаждения составляло 180 мин при 353 К. Синтез твердых растворов замещения в системе селенид меди(I)-селенид индия проводили из реакционной смеси содержащей хлорид индия, хлорида меди и селеносульфат натрия при 353 К в течение 120 минут.

Кинетические исследования осаждения In_2S_3 и In_2Se_3 проводили методом избыточных концентраций. Для определения концентрации индия в растворе применяли методику прямого трилометрического титрования.

Толщину полученных пленок определяли методом интерференционной микроскопии на микроинтерферометре Линника МИИ-4М. Погрешность измерений составляла $\pm 20\%$.

Структурные исследования пленок проводили на дифрактометрах ДРОН – 4.0 и SHIMADZU XRD – 7000. Рентгенограммы снимали в медном излучении в интервале углов от 20 до 80 градусов в режиме пошагового сканирования с шагом от 0.04° и временем накопления сигнала в точке 10 сек. Определение величины периода решетки и уточнение структурных параметров проводили с использованием программ FindPeak, FULLPROF и Match. Ошибка определения содержания замещающего компонента не превышала ± 0.4 мол. % с доверительной вероятностью 90%.

Исследование элементного состава пленок выполнены на сверхвысоковакуумном исследовательском комплексе базе электронного спектрометра *ESCALAB MK II*. В качестве источника немонахроматического рентгеновского излучения выступал магниевый катод $MgK\alpha$ (1253.6 эВ). Обработку РФЭС-спектров проводили с использованием программ LabView, XPSPEAK и CASA XPS. Точность определения количественного содержания элементов в атомных процентах составляла ± 10 ат. %.

Для исследования морфологии поверхности и элементного состава пленок был использован метод растровой электронной микроскопии с EDX-анализом и атомно-силовая микроскопия на следующих установках: электронный микроскоп Mira-3-LMY, электронный микроскоп JEOL JSM-6390 LV с приставкой для энергодисперсионного анализа JEOL EX-23010 BU при ускоряющем напряжении электронного пучка до 30 кВ, сканирующие зондовые микроскопы Ntegra Terma и Asylum MFP 3D SP. Точность определения элементного состава составляла ± 10 ат. %.

Термогравиметрические исследования были выполнены на анализаторе Diamond TG-DTA в среде аргона (с 5%-ым содержанием кислорода) в интервале температур от 548-773 К при скорости нагрева образцов 10 град/мин.

Для изучения термической устойчивости порошков и пленок In_2S_3 и синтеза $CuInSe_2$ была использована электрическая печь марки SNOL 8.2/1000 и СНЗ 4,3.5,8.3,5/12. Отжиг пленок осуществлялся в температурном диапазоне 548-773 К. Точность поддержания температуры в камере печи составляла ± 5 К.

Измерение оптических свойств тонких пленок халькогенидов индия проводилось на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ в специально сконструированных кюветах в интервале от 325 до 1000 нм.

В третьей главе проведен термодинамический анализ реакционных систем с целью определения граничных условий образования In_2S_3 , In_2Se_3 , $In(OH)_3$ и областей совместного осаждения халькогенидов в системах $Cu_2S-In_2S_3$ и $Cu_2Se-In_2Se_3$.

Для нахождения минимально необходимой концентрации соли индия для осаждения с учетом кристаллизационного фактора его сульфида тиомочевинной и тиоацетамидом, использовали соответственно следующие выражения [5, 6]:

$$pC_H = \frac{1}{2} pIP_{In_2S_3} - p\alpha_{In^{3+}} - \frac{3}{2} \left(pk_{H_2S} - 2pH_H + \frac{1}{2} pK_C + \frac{1}{2} p[CSN_2H_4]_H + \frac{1}{2} p \frac{\beta_y}{\beta_S} \right) - \frac{2\sigma V_M}{2.3RTr_{кр}} \quad (1)$$

$$pC_H = \frac{1}{2} pIP_{In_2S_3} - p\alpha_{In^{3+}} - \frac{3}{2} \cdot \left(pk_{H_2S} - 2pH_H + pK_C + p[CSCH_3NH_2]_H - p\beta_S \right) - \frac{2\sigma V_M}{2.3RTr_{кр}} \quad (2)$$

Выявлено, что область осаждения In_2S_3 значительно расширяется за счет введения в реакционную смесь винной кислоты и замены тиомочевины на тиоацетамид, который реакционноспособен в кислой среде. В этом случае практически полное превращение соли индия в In_2S_3 происходит при pH выше 1 (рис. 1).

Для определения граничных условий осаждения In_2Se_3 селеномочевинной и селеносульфатом были использованы следующие расчетные уравнения:

$$pC_{\text{H}} = \frac{1}{2} p\text{IP}_{\text{In}_2\text{Se}_3} - p\alpha_{\text{In}^{3+}} - \frac{3}{2} \left(pk_{\text{H}_2\text{S}} - 2p\text{H}_{\text{H}} + \frac{1}{2} pK_{\text{CM}} + \frac{1}{2} p[\text{CSeN}_2\text{H}_4]_{\text{H}} + \frac{1}{2} p \frac{\beta_{\text{u}}}{\beta_{\text{Se}}} \right) - \frac{2\sigma V_{\text{M}}}{2.3RT r_{\text{кр}}} \quad (3)$$

$$pC_{\text{H}} = \frac{1}{2} p\text{IP}_{\text{In}_2\text{Se}_3} - p\alpha_{\text{In}^{3+}} - \frac{3}{2} \left(pk_{\text{H}_2\text{Se}} - p\text{H}_{\text{H}} + \frac{1}{2} pK_{\text{CC}} + \frac{1}{2} p[\text{Na}_2\text{SeSO}_3]_{\text{H}} - \frac{1}{2} \beta_{\text{Se}} \right) - \frac{2\sigma V_{\text{M}}}{2.3RT r_{\text{кр}}} \quad (4)$$

Стоит обратить внимание на то, что при получении In_2Se_3 в случае использования селеносульфата натрия по реакции (4) в продуктах присутствует эквивалентное количество сульфат-ионов, которые могут загрязнять полученные слои. Кроме того, процесс осаждения селеносульфатом протекает в условиях интенсивного образования $\text{In}(\text{OH})_3$. Отсюда использование селеномочевины является более предпочтительным.

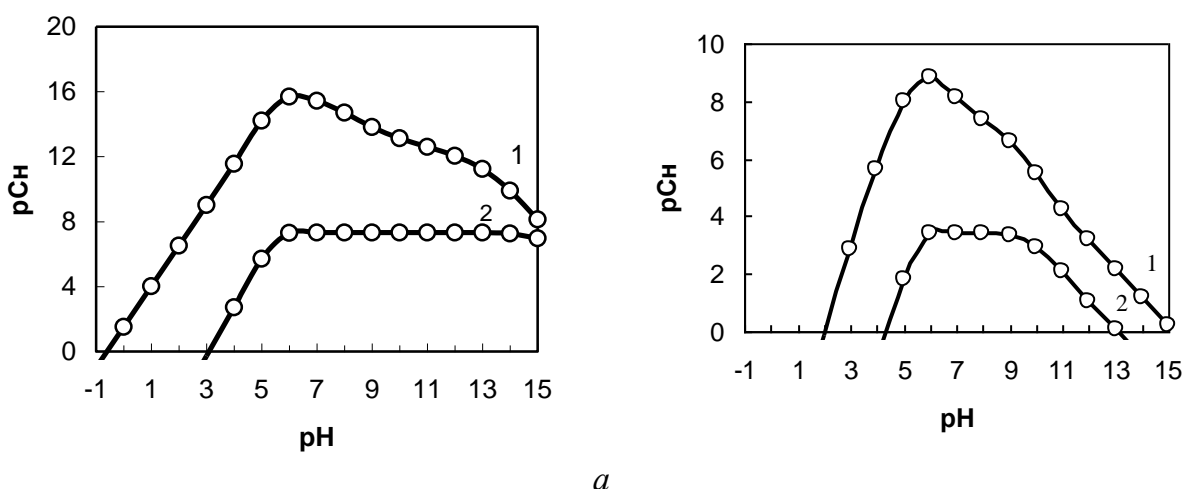


Рис. 1. Граничные условия образования In_2S_3 , In_2Se_3 и $\text{In}(\text{OH})_3$ в виннокислой системе при осаждении тиоацетамидом (а) и селеномочевинной (б): линия образования In_2S_3 (1); $\text{In}(\text{OH})_3$ (2); In_2Se_3 (3).

Высокая устойчивость гидроксокомплексов и гидроксида индия в широкой области pH затрудняет выбор условий осаждения In_2S_3 и In_2Se_3 . Данные потенциометрического титрования в системе «соль индия – комплексообразующий агент – халькогенизатор» показали образование нескольких фаз сложного состава, с учетом которых были

установлены интервалы pH: 3.0-4.5 и 9.0-14.0 в пределах которых предпочтительно проводить осаждение сульфида и селенида индия.

Анализ граничных условий образования Cu_2S и In_2S_3 , Cu_2Se и In_2Se_3 позволил заключить, что для совместного осаждения халькогенидов меди(I) и индия из гидроксидной и трилонатной систем необходимо создание среды, где $3.5 < \text{pH} < 14$, высокие концентрации по соли меди и повешение температуры процесса.

В четвертой главе проведены комплексные кинетические исследования по осаждению In_2S_3 и In_2Se_3 в условиях самопроизвольного зарождения твердой фазы.

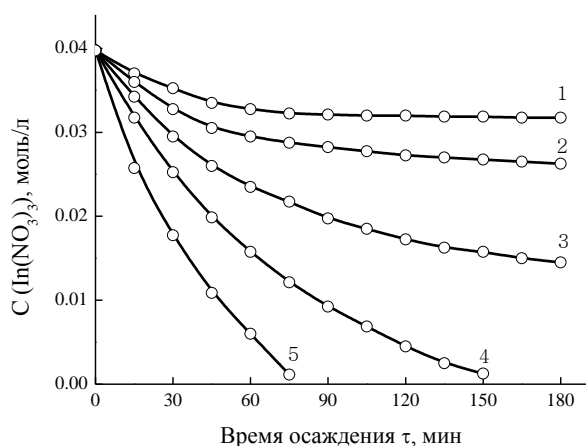
На рис. 2 приведены типичные кинетические кривые превращения соли индия в соответствующие халькогениды, которые имеют вид, характерный для гетерогенных автокаталитических процессов.

Из данных кинетических исследований были выведены формально-кинетические уравнения скоростей процессов превращения соли индия в In_2S_3 и In_2Se_3 , которые позволяют прогнозировать скорость образования халькогенида в заданных концентрационных пределах:

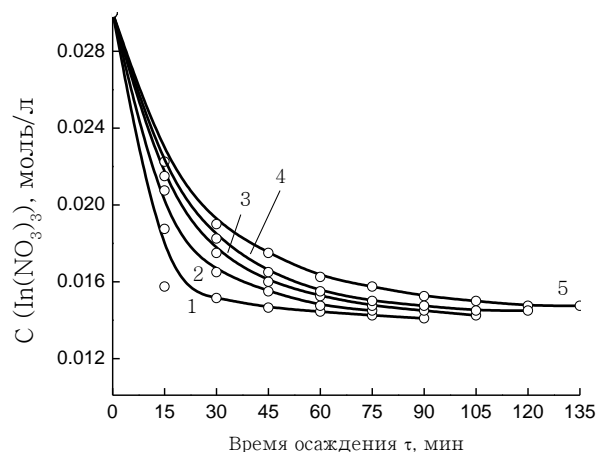
$$W_{\text{In}_2\text{S}_3} = 1.18 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{26900}{RT}\right) c_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6}^{0.13} c_{\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}}^{-0.37} c_{\text{CSNH}_2\text{CH}_3}^{1.5} (c_\tau - c_p) \quad (5)$$

$$W_{\text{In}_2\text{Se}_3} = 2.25 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{54880}{RT}\right) c_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6}^{1.25} c_{\text{Na}_2\text{SO}_3}^{-0.1} c_{\text{CSe}(\text{NH}_2)_2}^{0.73} (c_\tau - c_p) \quad (6)$$

Значения энергий активаций процессов образования твердых фаз In_2S_3 и In_2Se_3 составили 26.9 и 54.88 кДж/моль, соответственно. Особое внимание стоит обратить на отрицательные частные порядки для гидроксиламина (-0.37) и сульфита натрия (-0.1), увеличение концентраций которых в реакционной смеси будет снижать скорость превращения соли индия в его сульфид и селенид.



a



б

Рис. 2. Кинетические кривые процесса превращения соли индия в In_2S_3 (а) при концентрации тиоацетамида, моль/л: 0.02 (1), 0.04 (2), 0.08 (3), 0.14 (4), 0.2 (5) и в In_2Se_3 (б) при концентрации селеномочевины, моль/л: 0.01 (1), 0.03 (2), 0.05 (3), 0.06 (4), 0.07 (5).

Температура синтеза 353 К.

С увеличением концентрации соли индия и тиоацетамида в винно-гидроксиламинной системе толщина слоев In_2S_3 монотонно возрастает до 3.1 мкм со средней скоростью роста 0.23 нм/с. Остальные составляющие реакционной смеси определяющего влияния на толщину слоев не оказывают.

Использование селеномочевины в качестве халькогенизатора при синтезе пленок In_2Se_3 в виннокислой системе во многом определяет специфику процесса. Анализ зависимости толщины пленки In_2Se_3 говорит об ее интенсивном росте в течение первых 120 минут с постоянной скоростью 0.016 нм/с. Далее скорость роста пленки постепенно снижается до 0.005 нм/с, и при осаждении более 5 часов пленка имеет максимальную толщину, равную 150 нм. Зависимость толщины пленок In_2Se_3 от концентрации винной кислоты носит экстремальный характер с максимумом при 0.02 моль/л и $\text{pH} = 4.05$. Причина уменьшения толщины пленки объясняется, как снижением pH реакционной смеси с повышением концентрации $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, так и связыванием индия в тартратные комплексы, препятствующие образованию фазы селенида индия.

Практически не отражается на толщинах синтезируемых пленок содержание в реакционной смеси сульфита натрия в интервале концентраций 0.01-0.05 моль/л и селеномочевины в интервале 0.03-0.05 моль/л. По полученным кинетическим данным был оптимизирован состав реакционных смесей для синтеза In_2S_3 и In_2Se_3 .

В пятой главе представлены результаты исследований морфологии, состава, структуры полученных пленок In_2S_3 , CuInS_2 и твердых растворов в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$. Предложен механизм зарождения и роста In_2S_3 . Получены и исследованы гетероструктуры с участием пленок In_2S_3 .

Анализ морфологии свежесоздаваемых пленок сульфида индия(III) показал, что при температурах синтеза 343-353 К слои имеют выраженную мелкокристаллическую структуру со средним размером кристаллитов 70-120 нм. На поверхности пленки имеются также более крупные образования того же состава. Размер таких агрегатов достигает 800 нм. Дальнейшее увеличение температуры синтеза ведет к изменению поверхностной

морфологии и возникновению сетчатой фрактальной структуры пленки состоящей из нитевидных агрегатов.

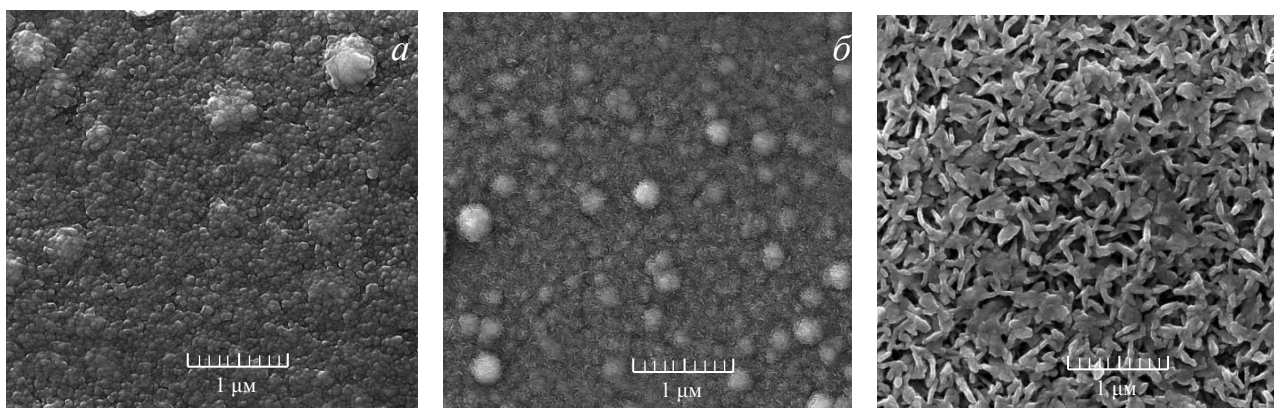


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения свежесозданных пленок In_2S_3 , полученных на ситалле при температуре синтеза, К: 343 (а), 353 (б), 363 (в).

Проведенные рентгеновские исследования синтезированных пленок In_2S_3 , показали, что они кристаллизуются в кубической структуре (пространственная группа $I4_1/amd - D^{19}_{4h}$) с постоянной решетки 1.0374 нм, о чем свидетельствуют дифракционные отражения (311), (400), (422) и (440), наблюдаемые на типичной рентгенограмме пленки (рис. 4).

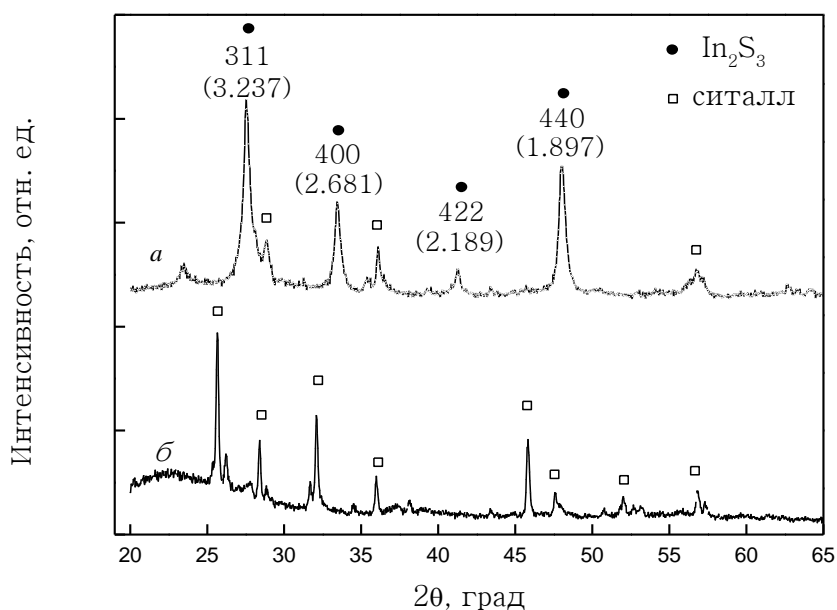


Рис. 4. Рентгенограммы пленки сульфида индия(III), полученной при 353 К (а), и ситалловой подложки (б).

Данные РФА подтверждаются результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, согласно которой по величине энергии связи In-S и значению α -параметра (852.0 эВ) отчетливо детектируется образование фазы трисульфида индия.

Установлено, что начало термоокислительной деструкции пленок In_2S_3 соответствует температуре 573 К и сопровождается образованием оксида индия(III), оксида серы(IV) и при более высоких температурах сульфата индия(III). Дифференциально-термическим анализом определена температура фазового перехода нанопорошка In_2S_3 (574 К) из низкотемпературной α -модификации сульфида индия(III), обладающей кубической решеткой с неупорядоченным расположением вакансий, в β -модификацию с тетрагональной решеткой и упорядоченным расположением вакансий.

Анализ рентгеновских отражений пленок синтезированных путем последовательного осаждения слоев Cu_2S и In_2S_3 с последующим их отжигом в атмосфере серы пленок показал, что все они кристаллизуются в ромбической решетке халькопирита и указывает на образование фазы дисульфида меди(I) и индия CuInS_2 . Согласно проведенному анализу параметры решетки составили $a = 7.110$ нм, $c = 19.300$ нм. По результаты РФЭС и растровой электронной микроскопии в составе пленок содержится около 24.36 ат.% индия, 25.07 ат.% меди, 43.84 ат.% серы, 6.73 ат.% кислорода. После травления поверхностного слоя пленки значение α -параметра для меди 1849.4-1849.7 эВ и индия 852.1-852.3 эВ имеют промежуточный характер, что указывает на образование в процессе отжига двухслойных пленок фазы CuInS_2 . На рис. 5 представлены микроизображения термообработанных двухслойных пленок Cu_2S - In_2S_3 осажденных на ситалле.

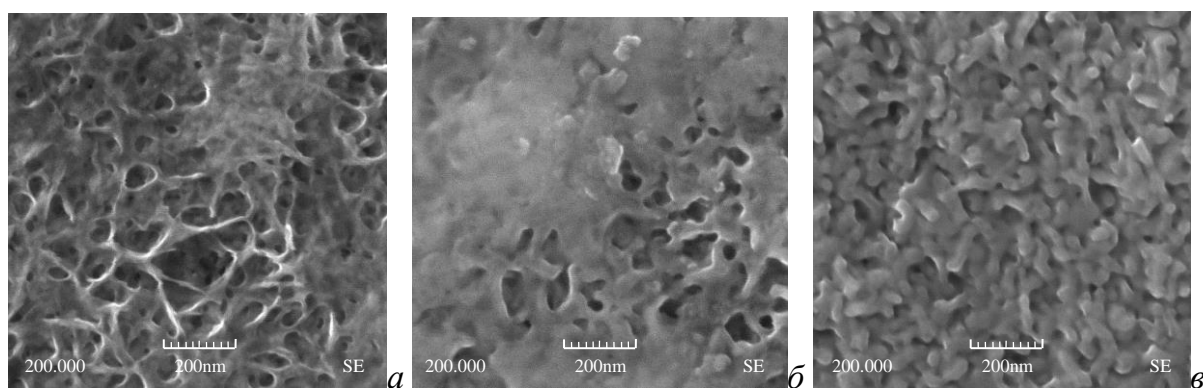


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения поверхности термообработанных двухслойных пленок СТ_98-I (а), СТ_98-II (б) и СТ_97-II (в).

Проведенный термический отжиг слоев в парах серы при 773 К не вносит существенных изменений в морфологию слоев, происходит лишь плавление сетчатой наноструктуры пленок с наблюдаемым размером нитевидных образований, не превышающим 20-50 нм.

Согласно проведенному в работе анализу окислительно-восстановительных потенциалов в винно-гидроксиламинной реакционной смеси химизм образования In_2S_3 включает ряд параллельно-конкурирующих реакций разложения и превращений тиацетамида, гидроксиламина солянокислого, соли индия и т.п.

По данным кинетических исследований и атомно-силовой микроскопии можно сделать предположение о механизме зарождения фазы In_2S_3 . Так, при осаждении сульфида индия тиацетамидом в относительно кислой среде, где исключается образование $\text{In}(\text{OH})_3$, роль центров зарождения может взять на себя коллоидная сера. Предположительно, процесс формирования фазы In_2S_3 на подложке оксидной природы начинается с взаимодействия частиц коллоидной серы с поверхностным OH^- -слоем подложки и последующей адсорбцией ими ионов индия. Таким образом, реализуется сульфидный механизм зарождения фазы In_2S_3 с активной ролью, образующейся в системе коллоидной серы.

Определение оптической ширины запрещенной зоны химически осажденных пленок In_2S_3 проводили путем снятия спектров поглощения слоев толщиной 300 нм на стеклянных подложках в диапазоне 300-1000 нм. При 430 нм наблюдается максимальное значение коэффициента поглощения α для In_2S_3 , равное $2.3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$. Значения оптической ширины запрещенной зоны E_g для свежесажженных пленок In_2S_3 равно 2.35 эВ. Методом термоэдс определен выраженный *n*-тип проводимости осажденных пленок In_2S_3 . С использованием пленок сульфида индия были изготовлены гетероструктуры на основе сульфидов индия, кадмия и свинца с площадью чувствительного элемента площадью 4.8 см^2 . Измерения их фото-ЭДС при облучении имитатором солнечного излучения 10000 лк показали, что структуры, содержащие In_2S_3 в сравнении с другими, имеют максимальное значение параметра, достигающее 190 мВ.

В шестой главе представлены результаты исследований морфологии, состава, структуры пленок In_2Se_3 и твердых растворов в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$. Предложен механизм зарождения и роста In_2Se_3 .

При проведении гидрохимического синтеза из виннокислой реакционной системы с использованием селеномочевины на подложках из стекла и ситалла были получены слои селенида индия(III) толщиной до 300 нм, имеющие хорошую адгезионную прочность. Проведенные рентгеновские исследования синтезированных пленок показали, что они представляют собой In_2Se_3 , кристаллизующийся в гексагональной структуре (JCPDS 12-117), о чем свидетельствуют дифракционные отражения от плоскостей (102), (103), (105) и

(114). На рентгенограммах установлено также присутствие оксида молибдена MoO_3 (JCPDS 5-508), что связано с откликом от материала подложки (рис. 6). Согласно проведенному анализу параметры кристаллической решетки полученного In_2Se_3 равны $a = 0.400$ нм, $c = 1.924$ нм.

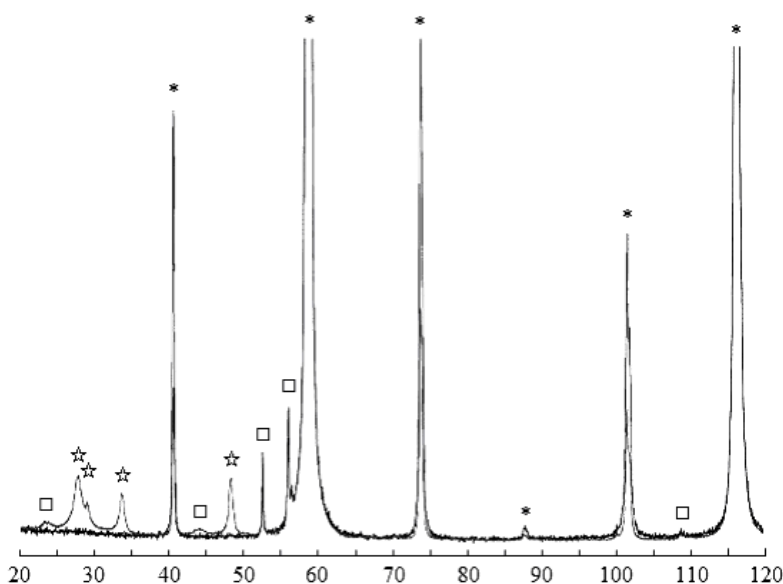


Рис. 6. Рентгенограмма свежесажженной нанокристаллической пленки In_2Se_3 , полученной на молибдене. Показаны отражения для молибдена (*), оксида молибдена MoO_3 (□), селенида индия In_2Se_3 (☆).

По данным EDX-анализа среднеарифметические величины концентраций индия и селена по всем исследованным точкам, составляют 39.3 и 60.7 ат.% соответственно. Стоит отметить, что синтез пленок In_2Se_3 при 353 К, как видно из рис. 7 приводит к формированию равномерно распределенных по поверхности подложки однородных по размеру геометрически правильных шарообразных частиц диаметром около 500 нм, которые при ближайшем рассмотрении состоят из сферических кристаллитов с размерами до 50 нм. Повышение температуры синтеза In_2Se_3 до 363 К сопровождается значительным изменением микроструктуры и морфологии пленки. Толщина пленки при этом по данным интерференционной микроскопии уменьшилась до 200 нм, что повлекло за собой значительное снижение ее сплошности.

Установлено сильное влияние концентрации винной кислоты на морфологию синтезированных пленок селенида индия(III), что в совокупности с результатами РФЭС и EDX-анализа подтверждает предположение о наличии переходного кислород- и серосодержащего подслоя.

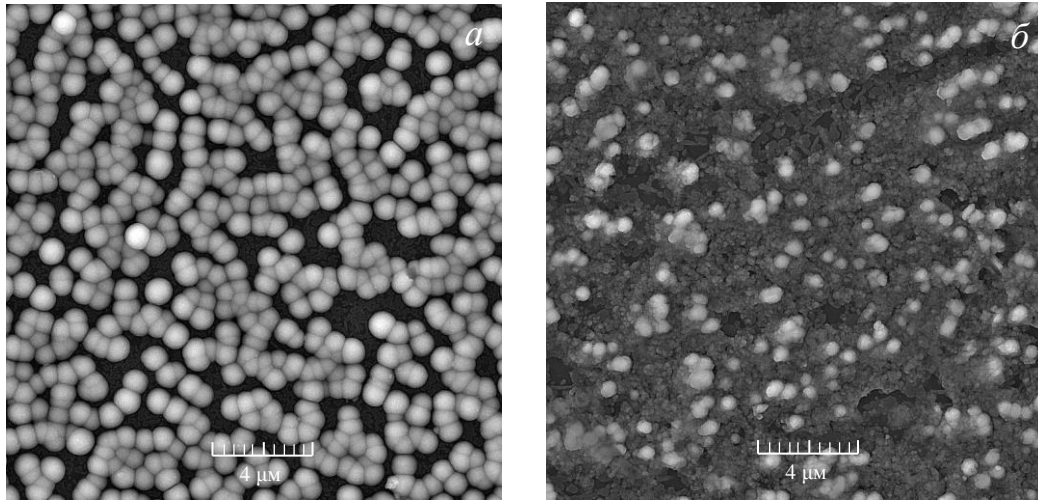


Рис. 7. Электронно-микроскопические изображения свежесоздаваемых при 353 К (*a*) и 363 К (*б*) пленок селенида индия(III).

При совместном осаждении Cu_2Se и In_2Se_3 селеносульфатом натрия при температуре 333 К были получены слои Cu-In-Se толщиной от 110 до 720 нм. Анализ дифракционных отражений показал, что осажденные пленки принадлежат к кристаллической структуре Cu_2Se со сдвигом в область дальних углов, что говорит об образовании твердых растворов замещения $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$ со стороны селенида меди(I) путем замещения ионов Cu^+ с радиусом 0.096 нм в решетке Cu_2Se на меньшие по размеру ионы индия In^{3+} (0.081 нм).

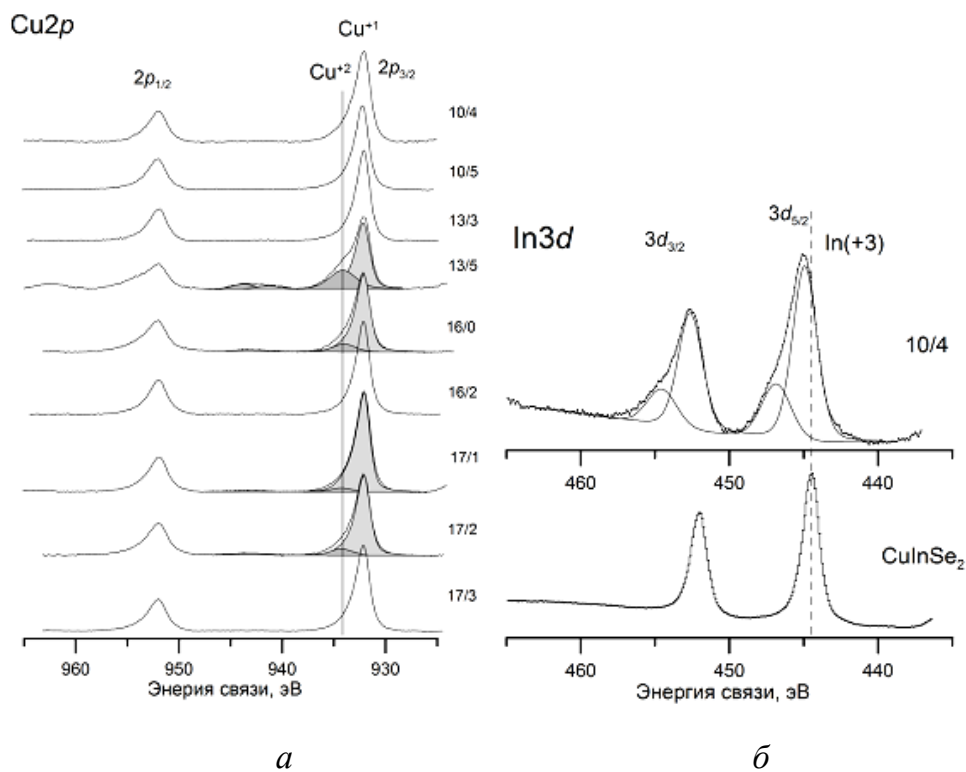


Рис. 8. РФЭ-спектры $\text{Cu}2p$ -меди Cu^+ и Cu^{2+} в пленках Cu-In-Se (*a*) и РФЭ-спектры $\text{In}3d$ -индия в пленке Cu-In-Se (образец 10/4) и монокристалле CuInSe_2 (*б*)

Общее содержание индия в пленках в зависимости от соотношения концентраций металлов в растворе составило до 7.5 ат.%, меди от 30 до 50 ат. %, селена от 23 до 56 ат.%. По данным РФЭС вся медь находится в степени окисления +1, требуемой для формирования твердых растворов $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$. Положение дополнительных максимумов в спектре $\text{Cu}2p$ -меди в области 934.2 эВ (рис. 8а), возможно, связано с наличием гидроксидных форм меди или CuSe , где медь находится в двухвалентном состоянии. Для образца 10/4 линии индия значительно шире, чем в монокристалле CuInSe_2 (рис. 8б). Это свидетельствует о том, что не весь индий входит в состав твердого раствора, и, возможно, частично находится в составе примесных кислородсодержащих фаз.

На рис. 9 приведено АСМ-изображение пленки $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ полученной совместным осаждением селенидов меди(I) и индия селеносульфатом. Видно, что слой имеет однородную поверхность с перепадами высот до 500 нм и размерами кристаллитов от 110 до 250 нм.

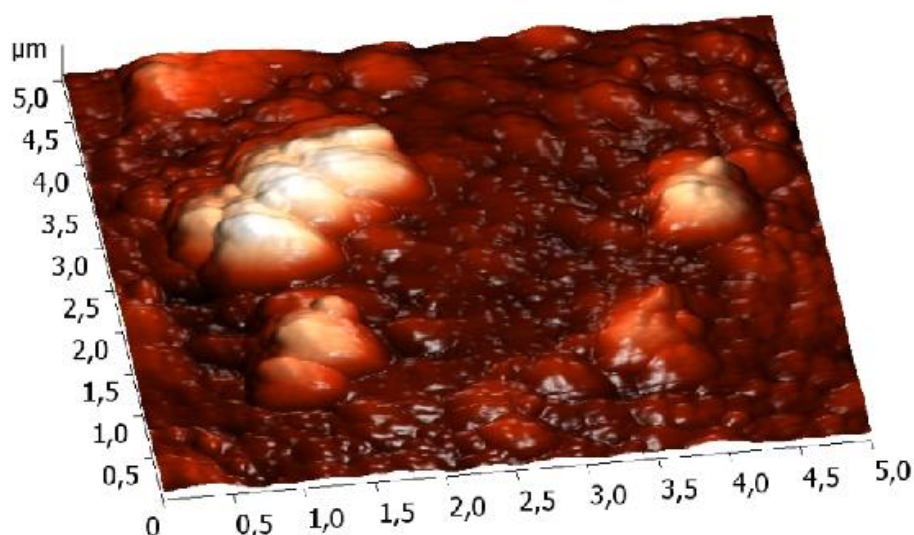


Рис. 9. АСМ-изображение поверхности пленки $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ при содержании в реакторе $[\text{In}]:[\text{Cu}] = 1:1$, размер скана 20×20 мкм.

По данным кинетических исследований образование селенида индия при осаждении селеномочевинной в виннокислой системе протекает, вероятно, по известной гидроксидной схеме зарождения твердой фазы. В этом случае катализатором выступает $\text{In}(\text{OH})_3$ и в последующем именно на ее частицах происходит образование переходного гидроксосульфида, сульфоселенида и, наконец, селенида индия, что придает взвеси заметный красноватый оттенок. Протекание процесса образования селенида индия по гидроксидной схеме косвенно объясняет медленный рост пленки и незначительное количество осадка In_2Se_3 в конце синтеза.

По данным спектрофотометрии для пленок In_2Se_3 определены коэффициент поглощения в диапазоне 325-1000 нм, равный $2.26 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ при 330 нм, *n*-тип их проводимости и значение оптической ширины запрещенной зоны равно 2.8 эВ.

ВЫВОДЫ

1. Расчетом ионных равновесий показана потенциальная возможность образования In_2S_3 в диапазоне pH = 1-13 при осаждении тиоацетамидом, а также In_2Se_3 при осаждении селеномочевинной и селеносульфатом при pH = 5-13. Определены области совместного осаждения Cu_2S и In_2S_3 тиомочевинной в гидроксидной и трилонатной системах при pH = 3.5-9.5 и pH = 12-14; Cu_2Se и In_2Se_3 селеносульфатом (селеномочевинной) в гидроксидной системе при pH = 1.5-13 (pH = 3.5-7), обеспечивающие возможность формирования твердых растворов замещения соответствующих халькогенидов металлов.

2. Впервые проведены комплексные кинетические исследования по гидрохимическому осаждению сульфида и селенида индия тиоацетамидом и селеномочевинной соответственно в винно-гидроксиламинной и виннокислой системах в условиях самопроизвольного зарождения твердой фазы. Определены частные порядки реакций по реагентам, энергии активации процессов, составившие 26.9 и 54.88 кДж/моль, выведены формально-кинетические уравнения скорости превращения соли индия в In_2S_3 и In_2Se_3 . Исследована кинетика роста пленок In_2S_3 и In_2Se_3 в зависимости от условий синтеза.

3. Впервые гидрохимическим осаждением из реакционной смеси, содержащей соль индия(III), тиоацетамид, винную кислоту и гидроксиламин солянокислый, на ситалловых подложках были получены пленки In_2S_3 толщиной до 4200 нм.

4. Впервые методом гидрохимического осаждения в системе $\text{In}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6 - \text{CSeN}_2\text{H}_4$ при 353-368 К получены пленки In_2Se_3 толщиной до 300 нм с хорошей адгезией к ситалловой, стеклянной и молибденовой подложкам.

5. Установлено, что химически осажденные пленки In_2S_3 кристаллизуются в кубической структуре (пространственная группа $I4_1/amd - D^{19}_{4h}$) с постоянной решетки 1.0374 нм и содержанием индия и серы близкому к стехиометрическому соотношению при концентрации кислорода в приповерхностных слоях до 8 ат.%. С повышением температуры синтеза в диапазоне 343-368 К происходит существенное изменение морфологии осажденных пленок In_2S_3 с увеличением размеров кристаллитов от 70 до 150 нм. При 548-768 К выявлена термоокислительная деструкция нанопорошка In_2S_3 , сопровождающаяся образованием оксида и сульфата индия (III), а при 574 К установлен

фазовый переход In_2S_3 из α - в β -модификацию. Согласно предложенной модели механизм зарождения пленок In_2S_3 протекает с активным участием коллоидной серы.

7. Впервые совместным осаждением Cu_2S и In_2S_3 тиомочевинной на ситалле в трилонатной системе получены нанокристаллические пленки $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ толщиной до 400 нм, содержащие в поверхностных слоях около 9.08 ат.% индия, 47.83 ат.% меди, 18.44 ат.% серы, 24.65 ат.% кислорода. Гидрохимическим осаждением сэндвич-структур $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ с последующим их отжигом при 773 К в атмосфере серы впервые получены нанокристаллические пленки состава CuInS_2 толщиной до 500 нм, имеющие ромбическую структуру с параметрами кристаллической решетки $a = 7.110$ нм, $c = 19.300$ нм.

8. Установлено, что химически осажденные пленки In_2Se_3 кристаллизующуюся в гексагональной структуре с параметрами кристаллической решетки $a = 0.400$ нм, $c = 1.924$ нм и по данным EDX-анализа содержат 39.3 ат.% индия и 60.7 ат.% селена. Увеличение температуры синтеза с 353 до 363 К приводит к увеличению размеров нанокристаллитов в составе глобулярных образований с 50 до 70 нм. При совместном осаждении Cu_2Se и In_2Se_3 селеносульфатом натрия в гидроксидной системе установлено формирование твердых растворов замещения $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$ с преобладающим размером кристаллитов 100-300 нм. Сделан вывод о осаждении пленок In_2Se_3 селеномочевинной по гидроксидному механизму.

9. Определены тип проводимости и значения оптической ширины запрещенной зоны для химически осажденных пленок In_2S_3 и In_2Se_3 равные 2.35 и 2.8 эВ соответственно. Для гетероструктур с использованием пленок In_2S_3 получено значение фото-ЭДС, достигающее 190 мВ.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах.

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов:

1. Марков В.Ф., Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Кузнецов М.В., Барбин Н.М. Состав и субмикронная структура химически осажденных пленок $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ // Письма в ЖТФ. 2012. Т.38. №6. С.77–82. (Markov V.F., Tulenin S.S., Maskaeva L.N. et. al. // Tech. Phys. Let. 2012. V. 38. № 3. P. 290).

2. Туленин С.С., Бахтеев С.А., Юсупов Р.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Диаграммы образования пленок In_2S_3 и In_2Se_3 на ситалле в реакциях осаждения по данным потенциометрического титрования // ЖФХ. 2013. Т.87. №10. С.1791–1797. (Tulenin S.S., Bakhteev S.A., Yusupov R.A. et. al. // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2013. V.87. №10 P.1771–1777)

3. Марков В.Ф., Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Кузнецов М.В. Состав и структура химически осажденных тонких пленок In_2S_3 // Журнал Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. №7. С. 42–48. (V.F. Markov, S.S. Tulenin, L.N. Maskaeva, M.V. Kuznetsov // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2014. V.8. №4. P.659–665.)

4. Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Влияние отжига на структуру и состав наноструктурированного In_2S_3 // Цветные металлы. 2015. №4. С.28–32. (Tulenin S.S., V.F. Markov, L.N. Maskaeva // Tsvetnye Metally (Non-ferrous metals). 2015. №4. P.28–32.)

5. Марков В.Ф., Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Кузнецов М.В. Термодинамический анализ условий образования и химическое осаждение твердых растворов замещения в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ // Бутлеровские сообщения. 2011. Т.26. №12. С. 29-36.

6. Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Термодинамический анализ условий образования и химическое осаждение твердых растворов замещения в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ // Бутлеровские сообщения. 2012. Т.29. №3. С.79-85.

7. Федорова Е.А., Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Кузнецов М.В., Чуфаров А.Ю. Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т.14. №4. С. 489–495.

8. Туленин С.С., Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Кузнецов М.В., Чуфаров А.Ю., Марков В.Ф. Обогащение пленок $\text{Cu}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_y\text{O}_{1-y}$ индием методом ионообменного замещения // Бутлеровские сообщения. 2012. Т.30. №6. С.144–149.

9. Туленин С.С., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Кузнецов М.В. Гидрохимическое осаждение и исследование тонких пленок в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ / С.С. Туленин, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, М.В. Кузнецов // Бутлеровские сообщения. 2013. Т.33. №1. С.97–103.

10. Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Химически осажденные наноструктурированные слои In_2Se_3 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. Т.11. №4. С. 509–514.

11. Туленин С.С., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Третьяков А.В. Кинетика осаждения сульфида индия(III) из винно-гидроксиламинных растворов тиоацетамидом // Бутлеровские сообщения. 2015. Т.42. №6. С.124–128.

Монография:

12. Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Исследование химически осажденных тонких пленок $\text{CuInO}_x\text{S}(\text{Se})_{1-x}$. Состав и структура // Германия: LAP Lambert Academic Publishing. 2013. 142 с. – 2013. – 142 с.

Патент РФ:

13. Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Кузнецов М.В. Раствор для гидрохимического осаждения полупроводниковых пленок сульфида индия. Патент на изобретение РФ №2533888. Опубликовано 25.09.14. Бюл. № 33.

Другие значимые публикации:

14. Tulenin S.S., Markov V.F., Maskaeva L.N., Kuznetsov M.V. Chemical bath deposition of In_2S_3 thin films // European Reviews of Chemical Research. 2015. V.3. №1. P.51–55.

15. Пермяков Н.В., Белорус А.О., Туленин С.С., Форостяная Н.А., Марков В.Ф. Инертные держатели для синтеза полупроводниковых пленок // Новости материаловедения. Наука и техника. 2015. №2. С.28–31.

16. Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Гидрохимический синтез наноструктурированных пленок на основе In_2Se_3 // Сб. мат. I Всероссийская научно-практическая конференция «Наноматериалы, нанотехнологии, nanoиндустрия»: сборник – Казань, 21–22 декабря 2010. С. 53–56.

17. Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Кузнецов М.В. Определение условий получения тонких пленок CuInSe_2 гидрохимическим методом осаждения // Сб. мат. VII Международной научно-практической конференции «Перспективные направления науки и техники»: сборник – Пшемысль, 7–15 ноября 2011. Т.49. С.20–24.

18. Tulenin S.S., Markov V.F. Chemical bath deposition of In_2S_3 nanocrystal thin films // Сб. тез. док. Международной конференции «Surface Engineering for Research and Industrial Application»: сборник – Новосибирск, 30 июня – 4 июля 2014. С.71.

19. Tulenin S.S., Markov V.F. Semiconductor thin films of In_2S_3 for solar cells // Сб. мат. IX Международная конференция "Mendeleev – 2015" – Санкт-Петербург, 7–10 апреля 2015. С.138.

20. Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Ермаков А.Н., Кузнецов М.В. Состав и структура тонких пленок системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$, полученных методом гидрохимического осаждения // Сб. тез. док. Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» – Екатеринбург, 6–10 февраля 2012. С. 186.