

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе и информатизации ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет" д.б.н., проф.

В.Н. Попов

28 октября 2015 года

О Т З Ы В

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Воронежский государственный университет" на диссертационную работу Туленина Станислава Сергеевича «Гидрохимическое осаждение пленок In_2S_3 , In_2Se_3 и халькопиритных структур на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – "Физическая химия"

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Халькогениды индия и халькопиритные структуры на их основе CuInS_2 и CuInSe_2 используются в качестве экологически безопасных и эффективных материалов для преобразователей солнечного излучения. Перспективным методом получения пленок In_2S_3 , In_2Se_3 , CuInS_2 и CuInSe_2 является метод химического осаждения из водных сред, который принципиально облегчит получение тонкопленочных материалов солнечной энергетики и одновременно позволит снизить стоимость получения энергии. В литературе крайне мало данных по получению пленок сульфидов и селенида индия осаждением из водных растворов, отсутствуют данные по определению условий осаждения, по кинетике их осаждения и механизма формирования твердой фазы, структуре и составу. Таким образом, актуальность диссертационной работы С.С. Туленина не вызывает сомнений.

СТРУКТУРА И ОСНОВНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ. Диссертационная работа Туленина С.С. изложена на 197 страницах, включает 98 рисунков и 28 таблиц. Она состоит из введения, шести глав, общих выводов, список цитируемой литературы включает 356 наименований.

Во **введении** дано обоснование актуальности темы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературных данных, в котором проведен глубокий анализ накопленного материала по составу, структуре и функциональным свойствам In_2S_3 , In_2Se_3 , CuInS_2 и CuInSe_2 . Подробно описаны методы их получения и области применения. Обсуждены проблемы подбора рецептуры при использовании низкотемпературных методов получения. Показано, что халькогениды индия(III) и халькопиритные структуры на их основе CuInS_2 , CuInSe_2 в виде тонких пленок являются перспективными материалами солнечной энергетики.

Во **второй главе** описаны экспериментальные методы исследования, исходные материалы и их характеристики, методика приготовления растворов и их анализа, методика получения пленок халькогенидов металлов и термическая обработка, дана краткая характеристика использованных физико-химических методов анализа.

В **третьей главе** проведен термодинамический анализ реакционных систем с целью определения граничных условий образования In_2S_3 , In_2Se_3 , $\text{In}(\text{OH})_3$ и областей совместного осаждения халькогенидов в системах $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ и $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$. Высокая устойчивость гидроксокомплексов и гидроксида индия в широкой области pH затрудняет выбор условий осаждения In_2S_3 и In_2Se_3 . Согласно проведенным расчетам были установлены интервалы pH: 3.0-4.5 и 9.0-14.0, в пределах которых предпочтительно проводить осаждение халькогенидов индия.

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

определена динамика роста тонких пленок халькогенидов индия. 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 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$. Определена нанокристаллическая природа полученных слоев. Установлено начало термоокислительной деструкции пленок In_2S_3 сопровождающейся образованием оксида индия(III), оксида серы(IV) и сульфата индия(III). Предложен сульфидный механизм зарождения и роста In_2S_3 . Получены и исследованы гетероструктуры с участием пленок In_2S_3 . Рентгеновским фазовым анализом пленок синтезированных путем последовательного осаждения слоев Cu_2S и In_2S_3 с последующим их отжигом в атмосфере серы установлено, что все они кристаллизуются в ромбической решетке халькопирита и указывает на образование фазы дисульфида меди(I) и индия CuInS_2 .

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 гидроксидная схема зарождения и роста твердой фазы $\text{In}_2\text{Se}_3\text{In}_2\text{Se}_3$. Показано, что синтез пленок In_2Se_3 при 353 К 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. Определены коэффициент поглощения равный $2.26 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ для пленок In_2Se_3 , n -тип их проводимости и значение оптической ширины запрещенной зоны равное 2.8 эВ. Показано, что при совместном осаждении Cu_2Se и In_2Se_3 селеносульфатом натрия возможно образование слоев $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}$ толщиной от 110 до 720 нм.

Диссертация оканчивается **общими выводами**, в которых обобщены и сформулированы основные итоги работы.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. В работе определены условия химического осаждения In_2S_3 тиоацетамидом, In_2Se_3 селеномочевинной и селеносульфатом натрия, а также области совместного осаждения Cu_2S и In_2S_3 тиомочевинной; Cu_2Se и In_2Se_3 селеносульфатом и селеномочевинной. Впервые проведены комплексные кинетические исследования гидрохимического осаждения In_2S_3 и In_2Se_3 в условиях самопроизвольного зарождения твердой фазы с определением частных порядков реакций по реагентам и выводом формально-кинетических уравнений скоростей превращения. Впервые гидрохимическим осаждением тиоацетамидом в винно-гидроксиламинной системе получены пленки In_2S_3 толщиной до 4200 нм. Впервые методом гидрохимического осаждения получены пленки In_2Se_3 толщиной до 300 нм. Установлено, что химически осажденные пленки In_2S_3 имеют нанокристаллический характер и близкий к стехиометрическому состав, кристаллизуясь в кубической структуре $I4_1/amd - D_{4h}^{19}$ 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. 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 , имеющие халькопиритную структуру с параметрами решетки $a = 7.110$ нм, $c = 19.300$ нм. Установлено, что химически осажденные пленки In_2Se_3 кристаллизуются в гексагональной структуре с параметрами кристаллической решетки $a = 0.400$ нм, $c = 1.924$ нм. При совместном осаждении Cu_2Se и In_2Se_3 селеносульфатом натрия в гидроксидной системе впервые получены пленки твердых растворов $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$. Предложены различные по своей природе механизмы зарождения пленок сульфида и селенида индия. Определены тип проводимости и оптическая ширина запрещенной зоны для химически осажденных пленок In_2S_3 и In_2Se_3 .

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ. Определены рабочие рецептуры и синтезированы гидроксхимическим осаждением тиоацетамидом пленки In_2S_3 , селеномочевинной пленки In_2Se_3 , селеносульфатом натрия слои $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$, тиомочевинной слои $\text{Cu}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_y\text{O}_{1-y}$. 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 и определена термическая устойчивость пленок и порошков In_2S_3 до 758 К. На базе полученных слоев изготовлены экспериментальные образцы тонкопленочных гетероструктур с участием In_2S_3 для преобразования солнечного излучения.

ДОСТОВЕРНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ обеспечена использованием сертифицированного оборудования (SHIMADZU XRD – 7000, циклотрон Р-7М, спектрометр ESCALAB МК II, Diamond TG-DTA, Mira-3-LMY, SNOL 8.2/1000, ПЭ-5300ВИ) и совпадением экспериментальных результатов с данными теоретических расчетов.

ЗАМЕЧАНИЯ И ВОПРОСЫ ПО РАБОТЕ:

1. Каковы критерии выбора температуры синтеза халькогенидов индия?
Почему нельзя проводить осаждение пленок при других температурах?
2. При описании данных рентгенофазового анализа нельзя исключать наличие фазы $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$, поскольку по результатам рентгеновских исследований трудно определить присутствует ли кубическая или тетрагональная модификация сульфида индия. На рис. 5.5 стр.109 диссертации в пользу тетрагональной структуры может свидетельствовать пик левее отражения $\langle 311 \rangle$.
3. Следовало бы привести методику потенциометрического титрования соли индия, которое проводилось в работе с целью определения условий превращения соли индия в его халькогенид?
4. Каким образом регулировали значение рН реакционной смеси при осаждении пленок сульфида индия и селенида индия?

5. В чем причина сильного отличия значений энергии активации реакций превращения соли индия в сульфид и селенид? Для чего понадобилось разбивать экспериментальные данные кинетических исследований в координатах «z – время осаждения» на два участка?
6. На странице 12 автореферата (Рис. 1) отсутствует кривая 3, хотя в тексте диссертации эти данные содержатся. В автореферате на рис.1 «б» вместо цифры 1 на кривой надо было указать цифру 3.

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают положительную оценку работы:

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная к защите диссертация выполнена на высоком уровне. Диссертация логично построена, ее структура и содержание соответствует целям исследования и поставленным задачам. Автором решены научные задачи – определены условия гидрохимического осаждения In_2S_3 , In_2Se_3 , их совместного осаждения с Cu_2S и Cu_2Se , изучена кинетика осаждения с получением пленок In_2S_3 , In_2Se_3 , установлена взаимосвязь между структурой, морфологией, составом и функциональными свойствами осажденных слоев, проведен химический синтез пленок халькопиритных структур в системах $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ и $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$, выявлены механизмы зарождения и формирования пленок. Основные результаты диссертации изложены в 49 работах, 1 монографии, 15 статьях, из них 13 в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 32 тезисах докладов на Международных, Всероссийских и Региональных научных конференциях, получен 1 патент РФ. Автореферат диссертации полностью соответствует ее содержанию.

По своему объему и содержанию, полученным результатам, их научной и практической значимости диссертационная работа «Гидрохимическое осаждение пленок In_2S_3 , In_2Se_3 и халькопиритных структур на их основе» отвечает паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия в части п. 4 и п. 7 и всем критериям, установленным Положением о порядке присуждения учёных степеней ВАК РФ от 24.09.2013, предъявляемым к кандидатским

диссертациям, а ее автор Тулений Станислав Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертация и отзыв на нее обсуждены и одобрены на заседании кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет" 28 октября 2015 г., протокол № 3.

Отзыв составил:

Зав. кафедрой общей и неорганической химии
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
университет»,
доктор химических наук, профессор,

В.Н. Семенов
Семенов Виктор Николаевич

Семенов Виктор Николаевич
394006, Воронеж,
Университетская пл., 1
Тел.: (473)2208404
e-mail: office@chem.vsu.ru



ное государственное бюджетное образовательное
ние высшего профессионального образования
оронежский государственный университет»
(ФГБОУ ВПО «ВГУ»)
Семенов В.Н.
Зав. кафедрой
Семенов ^{должность} *28.10.2015*
ь, расшифровка подписи