

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной работе и  
информатизации ФГБОУ ВО «Воронежский  
государственный университет»

д.б.н., проф. Попов В.Н.

«29» Июля 2016 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» на диссертационную работу Федоровой Екатерины Алексеевны на тему «Гидрохимический синтез пленок со структурой халькопирита  $\text{CuGaSe}_2$  и кестерита  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

**Актуальность** выполненной диссертационной работы бесспорна и определяется: во-первых, острой необходимостью в создании новых функциональных материалов для нужд альтернативной энергетики. Перспективными для этих целей являются лидирующие современные полупроводниковые материалы со структурой халькопирита  $\text{CuGaSe}_2$  и кестерита  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTS), являющиеся экологически безопасными и эффективными соединениями.

Во-вторых, чрезвычайно актуальной является проблема разработки эффективных методов синтеза соединений сложного состава  $\text{CuGaSe}_2$  и кестерита  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . Основными способами их получения являются традиционные высокотемпературные методы осаждения, которые позволяют получать качественные слои, однако требуют сложного и дорогого аппаратного оформления, что влияет на конечную стоимость солнечных батарей. Одним их эффективных путей решения задачи формирования халькопиритного и кестеритного соединений является метод химического осаждения из водных сред, позволяющего снизить себестоимость их изготовления в 5–10 раз за счет простоты технологического оформления, низкотемпературных режимов проведения процесса и возможности получения качественных слоев без применения исходных реагентов высокой степени чистоты. Стоит отметить, что в настоящее время отсутствуют литературные сведения за исключением работ уральской физико-

химической школы, в которых была бы показана возможность использования гидрохимического осаждения для выращивания халькопиритных соединений, в частности  $\text{CuInSe(S)}_2$ .

Актуальность работы подтверждается и тем, что она выполнялась в рамках 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» (2014–2016 гг.); поддержана грантом РФФИ № 14–03–00121 «Тонкие пленки на основе структур халькопирита и кестерита для солнечных элементов – гидрохимическая технология осаждения, фундаментальные свойства и практические приложения» (2014–2016 гг.).

### Структура и характеристика работы

Диссертационная работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», изложена на 194 страницах машинописного текста, содержит 77 рисунков и 11 таблиц.

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, раскрыта научная новизна и практическая значимость результатов, приведены основные положения работы, выносимые на защиту, и приведены результаты ее апробации.

**В первой главе** представлены характеристики исходных реактивов и материалов, описана методика гидрохимического осаждения тонких пленок селенидов металлов и их термическая обработка, дана краткая характеристика экспериментальным методам, используемым для аттестации полученных полупроводниковых слоев.

**Во второй главе** представлены результаты комплексного исследования тонкопленочного селенида меди (I) толщиной до  $420 \pm 20$  нм, полученного гидрохимическим осаждением. Согласно рентгеновской дифракции были синтезированы тонкие пленки кубической структуры (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ) типа  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  (берцелианит). Энергодисперсионным микроанализом и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией установлен формульный состав свежесозданной пленки –  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  и показано, что в исследуемом материале металл находится в одновалентном состоянии. Определены оптическая ширина запрещенной зоны при прямом  $E_g = 2.5$  эВ и непрямом  $E_g = 1.84$  эВ оптических переходах, дырочный тип

проводимости и верхняя граница термической устойчивости гидрохимически осажденных слоев селенида  $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$  – 493 К.

**В третьей главе** приведены результаты структурного, элементного и морфологического исследований совместно осажденных тонких пленок селенидов меди (I) и галлия толщиной до 360 нм из селеносульфатной ванны. Рентгенофазовый анализ показал, что синтезированные трехкомпонентные пленки принадлежат к кристаллической структуре берцелианита  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  со сдвигом рефлексов в область дальних углов, что свидетельствует об образовании твердого раствора замещения  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$ . Электронно-микроскопическими исследованиями поверхности соосажденных пленок показано, что изучаемые образцы состоят из глобулярных зерен со средним размером в плоскости подложки 200–350 нм. С использованием фрактального формализма установлено, что процесс формирования пленок твердых растворов замещения на основе селенидов меди (I) и галлия происходит по механизму агрегации кластер-частица с элементами самоорганизации. Установлен дырочный тип проводимости синтезированных тонкопленочных образцов  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$ .

**В четвертой главе** приведены результаты исследования пленок селенида олова (II), осажденных из трилонатной системы. Анализ дифракционных отражений пленок селенида олова (II) показал, что кристаллизация происходит в орторомбической (пр. гр.  $Pnma$ ) структуре  $\text{SnSe}$ . Помимо основной фазы идентифицирована тетрагональная кристаллическая фаза ( $P4_2/mnm$ )  $\text{SnO}_2$ , наличие которой было зафиксировано и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. РФЭС показано, что олово в исследуемом образце находится в двухвалентном состоянии. Определены значения оптической ширины запрещенной зоны при прямом  $E_g = 1.69$  эВ и непрямом  $E_g = 1.19$  эВ оптических переходах, дырочный тип проводимости и верхняя температурная граница устойчивости гидрохимически осажденных тонкопленочных слоев  $\text{SnSe}$  в воздушной атмосфере при нагревании в квазизамкнутом объеме, составившая 503 К.

**В пятой главе** представлены результаты комплексной аттестации пленок селенида  $\text{ZnSe}$  (толщиной  $1040 \pm 20$  нм), по поверхности которых согласно электронно-микроскопическим исследованиям проходят глубокие трещины, свидетельствующие о создании в системе “пленка  $\text{ZnSe}$  – ситалловая подложка” больших деформаций. Теоретическими расчетами упругих механических напряжений, вызванных различием коэффициентов термического расширения для системы “пленка  $\text{ZnSe}$ /ситалловая

подложка”, установлено, что пленка селенида цинка, осажденная на ситалловую пластину, подвергается механическим напряжениям сжатия. Рентгенофазовым анализом установлено, что пленка селенида цинка кристаллизуется в кубической фазе ZnSe (штиллеит), помимо которой на рентгенограмме были идентифицированы рефлексы орторомбической фазы (пр. гр. *Pcab*) ZnSeO<sub>3</sub>. Величина оптической ширины запрещенной зоны химически осажденной на матированное стекло прямозонной пленки ZnSe составила 2.61 эВ, установлен ее дырочный тип проводимости, а также верхняя температурная граница устойчивости пленок ZnSe в воздушной атмосфере при нагревании в квазизамкнутом объеме, составившая 548 К.

В шестой главе разработан регламент получения многокомпонентных пленок Cu–Sn–Zn–Se толщиной до 860 нм на ситалловые пластины, а также исследованы их элементный состав, морфологические особенности, кристаллическая структура и валентное состояние элементов в синтезированных соединениях. Анализ дифракционных отражений пленки, синтезированной путем последовательного осаждения слоев Cu<sub>1,8</sub>Se–SnSe–ZnSe–SnSe с последующим двухстадийным отжигом в активной атмосфере паров селена полученных сэндвич-структур, показал, что она кристаллизуется в тетрагональной кристаллической структуре типа кестерита Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>. На основании данных, полученных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, была установлена брутто-формула соединения Cu<sub>1.82</sub>Zn<sub>1.01</sub>Sn<sub>0.95</sub>Se<sub>4</sub>, в котором медь находится в одновалентном, цинк – в двухвалентном, а олово – в четырехвалентном состояниях.

В конце каждой главы приведены выводы, в которых отражены значимые результаты проведенных автором исследований селенидных пленок.

Диссертация оканчивается заключением, в котором обобщены и сформулированы основные итоги работы.

**Научная новизна.** Впервые определены концентрационные области и граничные условия образования селенидов и гидроксидов меди (I), олова (II), цинка, галлия с учетом вклада полиядерных гидроксокомплексов и малорастворимых соединений этих металлов, обеспечившие целенаправленный выбор составов реакционных смесей по гидрохимическому осаждению Cu<sub>2</sub>Se, SnSe, ZnSe, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Установлены основные закономерности зарождения и динамики роста пленок индивидуальных селенидов Cu<sub>2-x</sub>Se, SnSe, ZnSe от состава рецептуры и режимов проведения процесса гидрохимического синтеза. Проведена аттестация синтезированных пленок

индивидуальных селенидов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{ZnSe}$  с идентификацией их состава, микроструктуры и валентного состояния элементов. Выявлено, что осаждение селенида меди селеносульфатом натрия в присутствии гидроксилamina солянокислого обеспечивает получение нестехиометрических по составу слоев  $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$ . Впервые при совместном гидрохимическом осаждении  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  получены пленки твердых растворов замещения на основе селенида меди (I) –  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$  толщиной 360 нм с содержанием селенида галлия до 6.9 моль.%. С использованием фрактального подхода показано, что формирование слоев  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$  происходит по механизму агрегации кластер-частица с элементами самоорганизации. Впервые по разработанному регламенту путем послойного гидрохимического осаждения прекурсорных слоев индивидуальных селенидов меди (I), олова (II) и цинка с последующим двухстадийным отжигом сэндвич-структур в атмосфере паров селена при 603 и 823 К синтезированы пленки  $\text{Cu}_{1,82}\text{Zn}_{1,01}\text{Sn}_{0,95}\text{Se}_4$  со структурой кестерита толщиной около 700 нм. Сформулирован алгоритм целенаправленного гидрохимического синтеза индивидуальных селенидов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{ZnSe}$ , твердых растворов замещения  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$  и соединений  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  кестеритной структуры, путем последовательных расчетных и экспериментальных операций. Установлены границы термической устойчивости гидрохимически осажденных слоев индивидуальных селенидов  $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$  (493 К),  $\text{SnSe}$  (503 К),  $\text{ZnSe}$  (548 К), дырочный тип проводимости полученных соединений и значения их оптической ширины запрещенной зоны  $E_g(\text{Cu}_{1,8}\text{Se}) = 2.5$  эВ,  $E_g(\text{SnSe}) = 1.69$  эВ,  $E_g(\text{ZnSe}) = 2.61$  эВ при прямом и  $E_g(\text{Cu}_{1,8}\text{Se}) = 1.84$  эВ,  $E_g(\text{SnSe}) = 1.19$  эВ при непрямом переходе.

**Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы.** Теоретически рассчитанные по данным потенциометрического титрования значения констант нестойкости гидроксокомплексов и констант динамического равновесия ряда малорастворимых соединений меди (II), олова (II), цинка, галлия, которые могут быть рекомендованы к использованию в качестве справочных величин. Экспериментально установлены, имеющие практическое значение, границы температурной устойчивости, дырочный тип проводимости и значения оптической ширины запрещенной зоны гидрохимически осажденных тонкопленочных слоев индивидуальных селенидов меди (I), олова (II) и цинка. Разработанные условия и регламент двухстадийного способа получения четырехкомпонентных пленок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  кестеритной структуры, могут быть рекомендованы к использованию в качестве перспективной

низкотемпературной технологии создания поглощающих слоев в преобразователях солнечного излучения.

**Степень обоснованности и достоверность** результатов проведенных исследований, научных положений и выводов, сформулированных в работе, подтверждается высокой воспроизводимостью экспериментальных результатов, использованием комплекса современных взаимодополняющих инструментальных физико-химических методов исследования, сопоставлением полученных результатов с данными, приведенными в научной литературе по рассматриваемой тематике, а также их обсуждением на многочисленных конференциях. Экспериментальные результаты получены на сертифицированном оборудовании: дифрактометре Shimadzu XRD-7000, спектрометре ESCALAB MK II, растровых электронных микроскопах MIRA3LMV и JEOL JSM-5900 LV с приставкой для энергодисперсионного анализа (EDS Inca Energy 250), сканирующем зондовом микроскопе Ntegra Terma, спектрофотометре Shimadzu UV-3600, оснащенный приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой.

По теме диссертации опубликована 21 печатная работа, в том числе 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 12 тезисов докладов и статей в трудах региональных, Всероссийских и Международных конференций.

Научные публикации и автореферат полностью отражает содержание и основные выводы диссертационной работы Федоровой Е.А.

**Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы.** Полученные результаты открывают широкие перспективы в конструировании гидрохимическим методом многокомпонентных полупроводников не только на основе селенидов, но и теллуридов металлов, а также веществ оксидной природы, являющихся широко востребованными соединениями современной микро-, наноэлектроники и фотовольтаики. С использованием общих принципов и предложенных в работе технологических приемов осаждением из водных сред в перспективе могут быть получены многокомпонентные твердые растворы широко круга халькогенидов металлов. Также полученные результаты могут быть использованы в учебных курсах при подготовке специалистов в области тонкопленочного синтеза в УрФУ, КНИТУ, СПбГЭТУ «ЛЭТИ», МГУ.

### Замечания и вопросы по работе

1. Оправданы ли проведенные в работе объемные исследования по потенциометрическому титрованию растворов хлоридов меди, олова, цинка, нитрата галлия едким натром для уточнения концентрационных областей образования соответствующих селенидов металлов? Ведь константы нестойкости полиядерных гидроксокомплексов и малорастворимых соединений на основе меди, олова, цинка, галлия определены лишь при стандартной температуре, а синтез проводился при повышенных температурах?
2. Автором рассматривается кинетика наращивания индивидуальных пленок селенидов меди, олова, цинка, которую можно было бы более обоснованно объяснить, проведя кинетические исследования образования твердой фазы халькогенидов металлов.
3. Для определения состава твердого раствора  $Ga_xCu_{1-x}Se$  в работе использовалось правило Вегарда на основе параметров элементарных ячеек индивидуальных селенидов. Какова ошибка в определении замещающего компонента? Содержатся ли другие фазы в составе этих пленок?
4. Гидрохимическое осаждение пленок халькогенидов металлов сопровождается объемным выделением осадков. Каков их состав, структура? Коррелируют ли они с составом индивидуальных селенидов меди(I), цинка, олова(II) и твердых растворов  $Ga_xCu_{1-x}Se$  в тонкопленочном состоянии?
5. Как может быть обосновано несоответствие параметров кристаллической решетки, величин оптической ширины запрещенной зоны синтезированных слоев селенидов меди, олова, цинка значениям, характерным для объемных соответствующих соединений?

Вышеперечисленные замечания носят частный характер, не подвергая сомнению высокое качество полученных экспериментальных результатов, и не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы Федоровой Е.А.

### Соответствие диссертации научной специальности

Диссертация Федоровой Екатерины Алексеевны «Гидрохимический синтез пленок со структурой халькопирита  $CuGaSe_2$  и кестерита  $Cu_2ZnSnSe_4$ » по своей тематике, содержанию, объему выполненной работы, актуальности, полученным

результатам, их научной и практической значимости полностью соответствуют паспорту заявленной специальности 02.00.04 – «Физическая химия». Согласно формуле специальности, в работе изучены количественные взаимодействия между химическим составом, структурой вещества и его свойствами. Областью исследования являются «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация» (п. 7 паспорта специальности), «Физико-химические основы процессов химической технологии» (п. 11 паспорта специальности).

Работа отвечает требованиям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 с изменением от 21.04.2016 № 335, предъявляемым к кандидатским диссертациям, как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задач, имеющих существенное значение в области гидрохимического осаждения тонкопленочных селенидов металлов, применяемых в микро- и оптоэлектронике, а также в качестве поглощающих слоев для преобразователей солнечной энергии.

Автор работы, Федорова Екатерина Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертация Федоровой Е.А. и отзыв на нее обсуждены и одобрены на заседании кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» «15» ноября 2016 г., протокол № 4.

Отзыв составил:

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

Семенов Виктор Николаевич

«29» ноября 2016 г.

394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1.  
Тел.: (473) 220-84-04. E-mail: office@chem.vsu.ru

