

О Т З Ы В

официального оппонента 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 темы. Диссертационная работа Туленина С.С. посвящена разработке гидрохимической технологии получения новых тонкопленочных материалов на основе халькогенидов индия и меди, пригодных для изготовления дешевых, экологически безопасных и эффективных преобразователей солнечного излучения, позволяющих значительно снизить себестоимость получения электрической энергии.

В настоящее время в литературе крайне мало данных по получению пленок сульфида и селенида индия гидрохимическим осаждением из водных растворов, отсутствуют данные по кинетике их осаждения, структуре и функциональным свойствам. Причина такого положения дел заключается, по-видимому, в сложной химии водных растворов солей индия, их высокой способности к гидролизу и устойчивости образующихся гидроксидных фаз. Поэтому для разработки технологии получения тонкопленочных материалов на основе халькогенидов индия и меди необходим комплексный подход к изучению механизма их образования, включающий определение условий осаждения твердой фазы из раствора, изучение кинетики формирования пленки (слоя) кристаллизующейся твердой фазы на поверхности инородной подложки, структуры, состава и фотоэлектрических свойств этих пленок. Все вышесказанное делает тему диссертационной работы чрезвычайно актуальной.

Объекты исследования

Выбор диссертантом в качестве объектов исследования сульфида и селенида индия обусловлен тем, что нанокристаллические пленки на их основе, а также слои твердых растворов в системах Cu-In-S и Cu-In-Se обладают уникальными электрофизическими свойствами и нашли широкое применение в солнечной энергетике. Несмотря на то, что исследованию свойств халькогенидов индия посвящено достаточно большое количество работ, в этой области имеются значительные пробелы, связанные, например, с отсутствием комплексного физико-

химического подхода к получению данных материалов низкотемпературными методами водной химии.

Научная новизна

Наиболее значимыми научными результатами диссертационной работы С.С. Туленина следует признать:

1. Определение условия химического осаждения In_2S_3 тиацетамидом, In_2Se_3 селеномочевинной и селеносульфатом натрия, а также областей совместного осаждения Cu_2S и In_2S_3 тиомочевинной в гидроксидной и трилонатной системах. То же самое относится к осаждению 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 реагентам, 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 $I4_1/amd - D_{4h}^{19}$ 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.

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

Диссертационная работа С.С. Туленина имеет теоретическое и практическое значение:

1. Определены рабочие рецептуры и синтезированы гидрохимическим осаждением тиоацетамидом 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 гидрохимически осажденных пленок In_2S_3 для преобразования солнечного излучения, имеющие фото-ЭДС до 190 мВ.

Анализ и структура работы

Диссертационная работа Туленина С.С. изложена на 197 страницах машинописного текста и включает 98 рисунков и 28 таблиц. Она состоит из

введения, шести глав, общих выводов, список цитируемой литературы включает 356 наименований.

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

В **первой главе** приведен аналитический обзор литературных источников, посвященных получению сульфида и селенида индия в тонкопленочном виде. Показано современное состояние солнечной энергетики. Большое внимание в литературном обзоре уделяется анализу опубликованных данных по исследованию возможности получения халькогенидов индия и халькопиртных структур на их основе низкотемпературными методами. Автором сформулированы задачи исследования, направленные на отыскание нового рецептурного подхода для получения сульфида и селенида индия при осаждении из водных сред.

Во **второй главе** описаны экспериментальные методы исследования, исходные материалы и их характеристики, методика приготовления растворов и пленок халькогенидов металлов. Выполненные автором исследования были проведены с привлечением современных методов аттестации полученных материалов, что позволяет считать полученные результаты достоверными и надежными.

Третья глава посвящена анализу и подбору рабочей рецептуры осаждения In_2S_3 , In_2Se_3 и совместного осаждения халькогенидов в системах $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ и $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$. Это позволило заключить, что для осаждения халькогенидов индия и совместного осаждения халькогенидов меди(I) и индия из виннокислой и трилонатной систем необходимо создание кислой и умеренно щелочной среды, высокие концентрации 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. 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 определены скорости роста тонких пленок халькогенидов индия.

Результаты экспериментальных рентгенофазовых, рентгеновских фотоэлектронных, растровых электронных исследований морфологии, состава, структуры полученных пленок In_2S_3 , CuInS_2 и твердых растворов в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ представлены в **пятой главе**. Полученные пленки имеют выраженную нанокристаллическую структуру со средним размером кристаллитов 70-120 нм. Автором работы было 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). Рентгеновский фазовый анализ пленок синтезированных путем последовательного осаждения слоев Cu_2S и In_2S_3 с последующим их отжигом в атмосфере серы показал, что все они кристаллизуются в ромбической решетке халькопирита и указывает на образование фазы дисульфида меди(I) и индия CuInS_2 .

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 тиоацетамида, гидроксиламина солянокислого, соли индия и т.п. В связи с этим автором предложен сульфидный механизм зарождения и роста In_2S_3 , который, предположительно, начинается с взаимодействия частиц коллоидной серы с поверхностным OH^- -слоем подложки и последующей адсорбцией ионов индия.

Получены и исследованы гетероструктуры с участием пленок In_2S_3 . 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 $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$.

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. 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. По данным спектроскопии 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 равное 2,8 эВ. 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.

Диссертантом предложена гидроксидная схема зарождения и роста твердой фазы In_2Se_3 , когда катализатором выступает $\text{In}(\text{OH})_3$ и в последующем именно на ее частицах происходит образование переходного гидроксосульфида, сульфоселенида и, наконец, селенида индия.

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

Полученные автором результаты позволяют по-новому взглянуть на проблему синтеза низкотемпературными методами тонкопленочных материалов для солнечных преобразователей на основе In_2S_3 , In_2Se_3 и халькопиритных структур CuInS_2 и CuInSe_2 .

Вопросы и замечания по работе:

1. В процессе подготовки поверхности стеклянных пластин для последующего осаждения на них плёнок исследуемых соединений производилось их быстрое травление в разбавленной плавиковой кислоте. Производился ли контроль рельефа поверхности стекла после такого травления? Изучалась ли связь рельефа поверхности стекла с адгезионными и другими свойствами образующихся плёнок?

2. При синтезе плёнок подложка, на которой шло образование плёнок, была расположена горизонтально. Проводились ли эксперименты, при которых подложка была расположена вертикально? Если да, то как это влияло на свойства образующейся плёнки?

3. Чем объясняется выбор температуры синтеза? Почему синтез нельзя проводить при комнатной температуре или, скажем, при температуре близкой к 100°C ?

4. Методика кинетических исследований описана недостаточно подробно. Например, не ясно как производился отбор проб в ходе эксперимента, как производилось отделение раствора от образовавшейся твёрдой фазы, имеющей очень маленький размер частиц?

5. Жаль, что в литературном обзоре диссертации не приведён подробный вывод ряда формул, использованных диссертантом в ходе выполнения работы. Это затрудняет её анализ. Например, неясен переход от формул (3.4) – (3.9) к уравнениям (3.10) и (3.11), как в этих уравнениях появилась концентрация S_n . То же самое относится к уравнению (3.14).

6. На стр. 55 утверждается, что зародышеобразование сульфида индия происходит по гетерогенному механизму. Как известно, гетерогенный механизм предполагает прямое зародышеобразование на подложке. Однако в формулах (3.10) и (3.11) приведены выражения для радиуса критического зародыша при гомогенном зародышеобразовании в объёме раствора. То же самое имеет место в формулах (3.38) и (3.39). Почему?

7. Нет описания методики проведения потенциометрического титрования, использованного в работе.

8. Во многих таблицах нет расшифровки обозначения образцов, не описаны условия их получения, что затрудняет анализ полученных результатов.

Заключение

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. Работа Туленина С.С. представляет собой завершённое научное исследование на актуальную тему, содержащее решение важной научной задачи по получению тонких плёнок халькогенидов индия методом гидрохимического осаждения и их исследованию. Диссертация логично построена, её структура и содержание соответствует целям исследования и заявленной специальности.

По материалам 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. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

По своей научной и практической значимости диссертационная работа "Гидрохимическое осаждение пленок In_2S_3 , In_2Se_3 и халькопиритных структур на их основе" полностью соответствует требованиям п. 9 "Положения о порядке присуждения учёных степеней", утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013, № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Она вносит важный вклад в физическую химию в части кинетики формирования и исследования структуры сложных гетерогенных систем, а ее автор, Туленин Станислав Сергеевич, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Зав. лабораторией неорганического синтеза
ФГБУН Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук,
Доктор химических наук (по специальности
02.00.04 – Физическая химия)

_____ Линников Олег Дмитриевич

29.10.2015

Подписи заверяю:

учёный секретарь ИХТТ УрО РАН,

доктор химических наук



_____ Денисова Т.А.

Контактная информация:

Линников Олег Дмитриевич,
620990, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, ИХТТ УрО РАН
тел. (343) 362-35-19), e-mail: linnikov@mail.ru