ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
ФЕДОРОВОЙ Екатерины Алексеевны на тему «Гидрохимический синтез пленок со структурой халькопирита $CuGaSe_2$ и кестерита $Cu_2ZnSnSe_4$», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы диссертации

События в Фукусиме и отказ от атомных станций (в частности, в Германии) дали мощный толчок развитию «солнечных проектов» во многих странах, особенно в Европе. Известно, что фотовольтаика способна внести весомый вклад в глобальное энергообеспечение только при условии разработки одновременно эффективных и дешевых солнечных элементов. Поэтому создание технологии синтеза перспективных для массового производства тонкопленочных солнечных элементов на основе халькопиритов $CuGaSe_2$ и кестеритов $Cu_2ZnSnSe_4$ с требуемыми структурой и свойствами является весьма актуальным.

Решение этой нетривиальной задачи обеспечивается соискателем за счет технологически и аппаратурно простой схемы процесса, более высокой производительности метода и его “мягкохимической” природы, создающей необходимые условия получения многокомпонентных соединений селенидов металлов регулируемого состава, − гидрохимического метода осаждения. До настоящего времени этот метод для получения пленок халькопиритных $CuGaSe_2$ и кестеритных $Cu_2ZnSnSe_4$ соединений не применялся из-за отсутствия разработанных подходов и физико-химических основ осаждения из водных сред пленок селенидов меди(I), галлия, олова(II), цинка, а также условий их совместного или послойного осаждения селеносульфатом натрия, подтверждая актуальность рецензируемой диссертации.

Кроме того, стоит отметить, что исследования, выполненные диссертантом, поддержаны Министерством образования и науки Российской Федерации и грантом РФФИ, что служит дополнительным свидетельством актуальности диссертационной работы.

Общая характеристика работы. Диссертация Федоровой Е.А. изложена на 194 страницах машинописного текста, содержит 77 рисунков и 11 таблиц. Она состоит из введения, главы, посвященной методикам аттестации синтезированных селенидных пленок, 5 глав с результатами обсуждений комплексных исследований полученных полупроводниковых слоев и выводами по каждой из них, заключения по работе и библиографического списка, включающего 271 наименование цитируемой литературы.

По теме диссертационной работы опубликована 21 печатная работа, в том числе 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, из них 2 в базе данных Scopus, 12 тезисов докладов и статей в трудах Международных, Всероссийских и региональных конференций.

Автореферат и опубликованные труды в полной мере отражают основные идеи, результаты и выводы диссертации.

Диссертация Федоровой Е.А. выполнена на высоком научном уровне, хорошо оформлена, написана понятным и грамотным языком. Необычной является структура диссертационной работы, в которой не предусмотрено традиционного литературного обзора, при этом обращает на себя внимание оригинальность последовательности изложения и наполнение материалом глав, посвященных комплексному исследованию различных соединений.

Анализ материала диссертации свидетельствует о том, что соискателем выполнен обширный объем теоретических и экспериментальных исследований в области гидрохимического синтеза бинарных и многокомпонентных соединений. На конкретных примерах автором сформулированы общие принципы получения селенидов меди (I), олова (II), цинка, меди (I)–галлия, меди (I)–олова (II)–цинка, каждому из которых посвящена отдельная глава, включающая анализ ионных равновесий в металлсодержащих водных растворах, исследование кристаллической структуры, элементного и фазового составов, морфологических особенностей, оптических и полупроводниковых свойств.

Основной научный вклад Федоровой Е.А. в решении поставленных задач заключается в установлении присутствия в сложных реакционных смесях не только моноядерных, но и полиядерных гидроксокомплексов и труднорастворимых соединений меди (II), олова (II), цинка и галлия, константы нестойкости и динамического равновесия которых установлены самим автором; в нахождении условий получения $Ga_xCu_{1-x}Se_2$ гидрохимическим сосаждением; в установлении особенностей зарождения и роста прекурсорных слоев селенидов меди (II), олова (II), цинка, позволивших разработать регламент формирования многокомпонентных тонкопленочных соединений $Cu_2ZnSnSe_4$ со структурой кестерита.

В работе получен оригинальный справочный материал по константам нестойкости и динамического равновесия полиядерных гидроксокомплексов и труднорастворимых соединений меди (II), олова (II), цинка и галлия.

Выработаны общие подходы к получению полупроводниковых материалов, кристаллизующихся в структуре халькопирита $Ga_xCu_{1-x}Se_2$ и кестерита $Cu_2ZnSnSe_4$, определены условия их получения. Если первое соединение было получено гидрохимическим соосаждением, то для кестеритного соединения, сформированного послойным осаждением прекурсорных слоев селенидов меди (I), олова (II), цинка, потребовалось исследование зарождения и роста индивидуальных селенидов Cu_2Se, ZnSe, SnSe, изучение которых представляет самостоятельный объемный раздел в диссертационной работе. Кроме того, автором проведен подбор последовательности нанесения прекурсорных слоев и выбор оптимальных условий последующего отжига в атмосфере селена, обеспечивший необходимое соотношение металлов в четырехкомпонентном материале.

Высокую достоверность полученных в диссертационной работе результатов обеспечивает систематический и обоснованный подход к постановке эксперимента, уровень осмысления и обобщения результатов, соответствующий всем необходимым требованиям. В работе использован комплекс традиционных и современных физико-химических методов

исследования как расчетных, так и экспериментальных: термодинамические расчеты граничных условий образования селенидов и гидроксидов металлов в различных реакционных системах, потенциометрическое титрование, интерференционная, электронная и атомно-силовая микроскопии, рентгеновская дифракция, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, элементный энергодисперсионный микроанализ, спектрофотометрия. Аттестация синтезированных в работе образцов проводилась на сертифицированном оборудовании.

В целом, количество проделанного эксперимента, тщательность проработки исследуемой системы и уровень обобщения результатов, представляются значительными. Тем не менее, при ознакомлении с работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. В работе было исследовано гидрохимическое осаждение селенидов металлов на ситалловые пластины и матированное стекло. Однако, несмотря на важную роль материала подложки при осаждении пленок, внимание этому вопросу уделено недостаточно. Чем обусловлено осаждение прекурсорных слоев $Cu_{1.8}Se$, SnSe, ZnSe для спектрофотометрических исследований на матированное стекло, а не на покровное?

2. Соискатель свидетельствует о том, что на сегодняшний день химическим осаждением из растворов не удалось получить индивидуальный селенид галлия Ga_2Se_3. При этом согласно математическому моделированию данных потенциометрического титрования (рис. 3.2) и проведенным термодинамическим расчетам (рис. 3.4) синтез этого соединения возможен. Проводились ли попытки осаждения селенида Ga_2Se_3 в установленных «оптимальных» областях pH?

3. Для получения кестеритной структуры $Cu_2SnZnSe_4$ автором используется послойное гидрохимическое осаждение прекурсорных слоев селенида меди (I), олова (II), цинка с последующим его отжигом в атмосфере селена (0.03 г) в запаянных ампулах. Однако не было проведено специальных исследований по изучению равномерности распределения меди, цинка, олова и

селена по толщине тонкопленочных композиций. Какова однородность полученных структур по составу? Обнаружен ли в них элементарный селен?

4. Известно, что после осаждения пленок халькогенидов металлов при хранении на воздухе возможно их поверхностное окисление. Однако в работе не обсуждался вопрос о влиянии длительности хранения синтезированных пленок до термообработки?

5. На рис. 2.13 перепутаны буквенные обозначения обзорных РФЭ-спектров пленки $Cu_{2-x}Se$ до и после ионного травления.

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общего хорошего впечатления о выполненном исследовании.

Заключение

Федоровой Е.А. предложен комплексный физико-химический подход к гидрохимическому осаждению, позволивший целенаправленно подойти к прогнозированию и оценке критериев выбора компонентного состава реакционной смеси для гидрохимического осаждения, обеспечивший получение необходимых для солнечной энергетики соединений в структуре халькопирита $Ga_xCu_{1-x}Se_2$ и кестерита $Cu_2ZnSnSe_4$

Поэтому можно констатировать, что рецензируемая диссертация представляет собой завершенное научное исследование, выполненное по актуальной тематике, полученные экспериментальные результаты достоверны, содержат научную новизну, теоретическую и практическую значимость, отличаются глубиной проработки. Выполненное диссертантом исследование дает очень ценную информацию для дальнейшего развития научного направления физической химии – полупроводникового материаловедения и вносит существенный вклад в решение комплексной научно-технической проблемы создания материалов, столь необходимых для тонкопленочных преобразователей солнечного излучения.

По своей тематике, объему, актуальности, научной новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Федоровой Екатерины

Алексеевны «Гидрохимический синтез пленок со структурой халькопирита $CuGaSe_2$ и кестерита $Cu_2ZnSnSe_4$» **полностью соответствуют паспорту заявленной специальности 02.00.04 – Физическая химия** и **отвечает требованиям** п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 с изменением от 21.04.2016 № 335 как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задач, имеющих важное значение для получения многокомпонентных твердых растворов широкого круга халькогенидов металлов гидрохимическим осаждением. Автор работы – ФЕДОРОВА Екатерина Алексеевна, безусловно, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент, к.ф.-м.н. по специальности
01.04.07 – Физика твердого тела,
с.н.с. лаборатории нейтронных исследований вещества
ФГБУН Институт физики металлов УрО РАН.
620990, Россия, г. Екатеринбург,
ул. С. Ковалевской, 18. Тел.: (343) 378-38-75,
E-mail: voronin@imp.uran.ru.

_____ 8.12.06 Воронин Владимир Иванович

Подпись Воронина
заверяю
Руководитель общего отдела
Н.Ф.Лямина
08 12 2016 г.