

ОТЗЫВ

**официального рецензента на диссертационную работу
Бахадура Аскара Мухтарулы на тему: «Получение функциональных халькогенидных кристаллов из раствора-расплава»,
представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности «6D072000 – Химическая технология
неорганических веществ»**

№п/п	Критерии	Соответствие критериям (необходимо отметить один из вариантов ответа)	Обоснование позиции официального рецензента
1.	Тема диссертации (на дату ее утверждения) соответствует направлениям развития науки и/или государственным программам	1.1 Соответствие приоритетным направлениям развития науки или государственным программам: 1) Диссертация выполнена в рамках проекта или целевой программы, финансируемого(ой) из государственного бюджета (указать название и номер проекта или программы) 2) Диссертация выполнена в рамках другой государственной программы (указать название программы) 3) Диссертация соответствует приоритетному направлению развития науки, утвержденному Высшей научно-технической комиссией при Правительстве Республики Казахстан (указать направление)	Диссертационная работа выполнена в рамках проекта ГФ МОН РК «AP08052719 Развитие технологии синтеза халькогенидных кристаллов Cu_2ZnSnS_4 и $Cu_2ZnSnSe_4$ для тонкопленочных солнечных элементов».
2.	Важность для науки	<u>Работа вносит/не вносит существенный вклад в науку, а ее важность хорошо раскрыта/не раскрыта</u>	Полученные результаты по определению подходящих растворителей, по разработке методов кристаллизации вносят вклад в область кристаллохимии и неорганической химии, важность работы хорошо раскрыта в литературном обзоре, а также в обсуждении результатов работы.
3.	Принцип самостоятельности	Уровень самостоятельности: 1) <u>Высокий</u> ; 2) Средний; 3) Низкий; 4) Самостоятельности нет	Уровень самостоятельности автора заключался в подготовке и изучении литературных данных по теме диссертации, постановке экспериментов по раствор-расплавному синтезу халькогенидных соединений типа кестерита, а также в выполнении и интерпретации анализов полученных образцов.
4.	Принцип внутреннего единства	4.1 Обоснование актуальности диссертации: 1) <u>Обоснована</u> ; 2) Частично обоснована;	Изучаемые халькогенидные кристаллы считаются перспективными материалами для адсорбирующего слоя солнечных батарей. В

		3) Не обоснована.	литературном обзоре актуальность исследований раскрыта в полном объеме.
		4.2 Содержание диссертации отражает тему диссертации: 1) <u>Отражает</u> ; 2) Частично отражает; 3) Не отражает	В данной работе описываются раствор-расплавные способы получения монофазных кристаллов кестеритов, относящихся к халькогенидным соединениям. Содержание диссертации полностью отражает тему диссертации.
		4.3. Цель и задачи соответствуют теме диссертации: 1) <u>соответствуют</u> ; 2) частично соответствуют; 3) не соответствуют	Проведенный автором литературный обзор и полученные результаты диссертации свидетельствуют, что поставленные цель и задачи полностью соответствуют теме диссертации.
		4.4 Все разделы и положения диссертации логически взаимосвязаны: 1) <u>полностью взаимосвязаны</u> ; 2) взаимосвязь частичная; 3) взаимосвязь отсутствует	Разделы диссертации взаимосвязаны друг с другом.
		4.5 Предложенные автором новые решения (принципы, методы) аргументированы и оценены по сравнению с известными решениями: 1) <u>критический анализ есть</u> ; 2) анализ частичный; 3) анализ представляет собой не собственные мнения, а цитаты других авторов	Апробированные автором методы и решения полностью аргументированы полученными достоверными результатами. Также приведен критический анализ преимуществ и недостатков разработанных подходов.
5.	Принцип научной новизны	5.1 Научные результаты и положения являются новыми? 1) <u>полностью новые</u> ; 2) частично новые (новыми являются 25-75%); 3) не новые (новыми являются менее 25%)	Полученные результаты являются новыми так как предложенные растворители на основе галогенидов щелочных металлов, а также хлоридов меди, цинка и олова ранее не использовались для получения кристаллов кестерита. Помимо этого, впервые были получены монокристаллы CZTSe методом перекристаллизации в стационарном градиенте температуры.
		5.2 Выводы диссертации являются новыми? 1) <u>полностью новые</u> ; 2) частично новые (новыми являются 25-75%);	Выводы диссертации являются новыми, что доказывается имеющимися научными публикациями в рецензируемых журналах.

		3) не новые (новыми являются менее 25%)	
		5.3 Технические, технологические, экономические или управленческие решения являются новыми и обоснованными: 1) <u>полностью новые</u> ; 2) частично новые (новыми являются 25-75%); 3) не новые (новыми являются менее 25%)	Технические решения, предложенные в работе для получения монофазного кестерита, в том числе определенные оптимальные растворители для их роста можно считать новыми.
6.	Обоснованность основных выводов	Все основные выводы основаны/не основаны на весомых с научной точки зрения доказательствах либо достаточно хорошо обоснованы (для qualitative research и направлений подготовки по искусству и гуманитарным наукам)	Для характеристики полученных соединений были использованы современные высокоточные физико-химические методы анализа: РФА, СЭМ-ЭДС, КР спектроскопия. Достоверность полученных данных не вызывают сомнений, так как автор подробно описал все этапы исследования, а также привел необходимую информацию об использованных стандартных материалах.
7.	Основные положения, выносимые на защиту	Необходимо ответить на следующие вопросы по каждому положению в отдельности: <u>Положение 1. Синтез однофазного продукта CZTS(Se) эффективно проходит из элементарных соединений в присутствии эвтектического расплава KI-KCl при 1000 °С на первой стадии с промежуточным измельчением шихты перед повторным синтезом при 750 °С.</u> 7.1 Доказано ли положение? 1) <u>доказано</u> ; 2) скорее доказано; 3) скорее не доказано; 4) не доказано 7.2 Является ли тривиальным? 1) да; 2) <u>нет</u> 7.3 Является ли новым? 1) <u>да</u> ; 2) нет 7.4 Уровень для применения: 1) узкий; 2) средний;	<u>Положение 1. Синтез однофазного продукта CZTS(Se) эффективно проходит из элементарных соединений в присутствии эвтектического расплава KI-KCl при 1000 °С на первой стадии с промежуточным измельчением шихты перед повторным синтезом при 750 °С.</u> Данное положение полностью доказано вышеописанными методами анализа. Также оно является новым и не тривиальным, так как впервые было применена эвтектическая смесь KI-KCl в качестве растворителя, а уровень для применения можно считать широким вследствие того, что разработанный метод может быть использован для получения других подобных соединений. Результаты исследования были опубликованы в Вестнике ЕНУ им. Гумилева. <i>Замечание: В работе выбрано соотношение флюса к растворителю в 1/1 моль. Не объяснено, почему выбрано именно такое соотношение флюса к</i>

	<p>3) <u>широкий</u></p> <p>7.5 Доказано ли в статье?</p> <p>1) <u>да</u>;</p> <p>2) <u>нет</u></p> <p><u>Положение 2. Перекристаллизация в растворителе SnCl₂ обеспечивает кристаллам CZTS оптимальную стехиометрию Cu/(Zn + Sn) ~ 0,96, Zn/Sn ~ 1,11, соответствующую составам адсорбирующего слоя солнечных батарей с рекордными характеристиками.</u></p> <p>7.1 Доказано ли положение?</p> <p>1) <u>доказано</u>;</p> <p>2) скорее доказано;</p> <p>3) скорее не доказано;</p> <p>4) не доказано</p> <p>7.2 Является ли тривиальным?</p> <p>1) <u>да</u>;</p> <p>2) <u>нет</u></p> <p>7.3 Является ли новым?</p> <p>1) <u>да</u>;</p> <p>2) <u>нет</u></p> <p>7.4 Уровень для применения:</p> <p>1) узкий;</p> <p>2) средний;</p> <p>3) <u>широкий</u></p> <p>7.5 Доказано ли в статье?</p> <p>1) <u>да</u>;</p> <p>2) <u>нет</u></p>	<p><i>растворителю.</i></p> <p><u>Положение 2. Перекристаллизация в растворителе SnCl₂ обеспечивает кристаллам CZTS оптимальную стехиометрию Cu/(Zn + Sn) ~ 0,96, Zn/Sn ~ 1,11, соответствующую составам адсорбирующего слоя солнечных батарей с рекордными характеристиками.</u></p> <p>Доказанностью и обоснованностью данного положения может считаться опубликованная статья в журнале CrystEngComm (Q1), где в полной мере описывается новизна разработанного способа получения монофазного CZTS с оптимальным стехиометрическим составом. Результаты данного исследования могут быть применены в других подобных случаях, где необходимо синтезировать инконгруэнтно плавящиеся соединения.</p> <p><i>Замечание: Предположительную высокую эффективность синтезированной в данном исследовании кристаллов CZTS вы обосновываете его химическим составом и степенью упорядоченности в катионной подрешетке. Не приведены оптические и фотоэлектрические свойства.</i></p>
--	---	---

		<p><u>Положение 3. Инновационный способ получения твердых растворов Cu₂ZnSnS_xSe_{4-x} заключается в отжиге CZTSe в присутствии элементарной серы в открытой кварцевой колбе.</u></p> <p>7.1 Доказано ли положение? 1) <u>доказано</u>; 2) скорее доказано; 3) скорее не доказано; 4) не доказано</p> <p>7.2 Является ли тривиальным? 1) да; 2) <u>нет</u></p> <p>7.3 Является ли новым? 1) <u>да</u>; 2) нет</p> <p>7.4 Уровень для применения: 1) узкий; 2) средний; 3) <u>широкий</u></p> <p>7.5 Доказано ли в статье? 1) да; 2) <u>нет</u></p>	<p><u>Положение 3. Инновационный способ получения твердых растворов Cu₂ZnSnS_xSe_{4-x} заключается в отжиге CZTSe в присутствии элементарной серы в открытой кварцевой колбе.</u></p> <p>Все выводы, сделанные в данном исследовании, были доказаны и обоснованы. Действительно разработанный способ получения твердых растворов может считаться инновационным, так как данный процесс сульфидизации порошка селенового кестерита избавляет от использования вакуумного и сопутствующих его оборудовании, что можно считать продвижением в технологии производства соединения семейства кестерита.</p> <p><i>Замечание: Так как данное исследование подразумевает использование полученных соединений CZTS/CZTSe при изготовлении солнечных панелей, то возникает вопрос о масштабировании процесса сульфидизации в открытой ампуле и возможности применения данного способа для получения твердых растворов кестерита в больших объемах.</i></p>
8.	Принцип достоверности Достоверность источников и предоставляемой информации	<p>8.1 Выбор методологии - обоснован или методология достаточно подробно подробно описана 1) <u>да</u>; 2) нет</p> <p>8.2 Результаты диссертационной работы получены с использованием современных методов научных исследований и методик обработки и интерпретации данных с применением компьютерных технологий: 1) <u>да</u>; 2) нет</p>	<p>Автор в работе в подробностях приводит обоснование выбора всех использованных методов получения CZTS/CZTSe, а также методики проведения экспериментов.</p> <p>Все использованные в данной работе методы анализа считаются достаточными в полной мере для проведения подобного рода исследовании.</p>

		<p>8.3 Теоретические выводы, модели, выявленные взаимосвязи и закономерности доказаны и подтверждены экспериментальным исследованием (для направлений подготовки по педагогическим наукам результаты доказаны на основе педагогического эксперимента):</p> <p>1) <u>да</u>;</p> <p>2) <u>нет</u></p>	<p>Все предложенные способы оптимизации для получения CZTS/CZTSe были проверены экспериментальным путем.</p>
		<p>8.4 Важные утверждения <u>подтверждены</u>/частично подтверждены/не подтверждены ссылками на актуальную и достоверную научную литературу</p>	<p>Важные утверждения подтверждены ссылками на актуальную и достоверную научную литературу</p>
		<p>8.5 Используемые источники литературы <u>достаточны</u>/не достаточны для литературного обзора</p>	<p>Список литературы содержит свыше двухсот источников, что достаточно для литературного обзора.</p>
9	Принцип практической ценности	<p>9.1 Диссертация имеет теоретическое значение:</p> <p>1) <u>да</u>;</p> <p>2) <u>нет</u></p>	<p>Предложенные автором растворители для получения кестерита раствор-расплавным методом перекристаллизации могут считаться новыми. Кроме того, впервые обнаружена широкая область гомогенности в системе CTSe-CZTSe, что имеет важное теоретическое значение в изучении фазообразования кестерита.</p>
		<p>9.2 Диссертация имеет практическое значение и существует высокая вероятность применения полученных результатов на практике:</p> <p>1) <u>да</u>;</p> <p>2) <u>нет</u></p>	<p>Все способы по получения кестерита предложенные автором в данной диссертации могут найти применение на практике для получения подобных материалов со схожими свойствами.</p>
		<p>9.3 Предложения для практики являются новыми?</p> <p>1) <u>полностью новые</u>;</p> <p>2) частично новые (новыми являются 25-75%);</p> <p>3) не новые (новыми являются менее 25%)</p>	<p>Все предложения являются абсолютно новыми, что подтверждается опубликованными научными статьями.</p>
10.	Качество написания и	<p>Качество академического письма:</p> <p>1) <u>высокое</u>;</p> <p>2) <u>среднее</u>;</p>	<p>Высокое. Тем не менее в работе встречаются орфографические и синтаксические ошибки, но это ни в коем случае не снижает качества диссертации и</p>

	оформления	3) ниже среднего; 4) низкое.	никак не влияет на ясность приведенных выводов.
--	------------	---------------------------------	---

Присудить степень доктора философии (PhD) по специальности «6D072000-ХТНВ»

Официальный рецензент:

Ведущий научный сотрудник, Институт топлива,
катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
PhD



К.А. Уразов

