

**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 ( <i>подчеркнуть один из вариантов ответа</i> )	Обоснование позиции официального рецензента ( <i>замечания выделить курсивом</i> )
1.	Тема диссертации (на дату ее утверждения) соответствует направлениям развития науки и/или государственным программам	<p>1.1 Соответствие приоритетным направлениям развития науки или государственным программам:</p> <p>1) Диссертация выполнена в рамках проекта или целевой программы, финансируемого(ой) из государственного бюджета (указать название и номер проекта или программы)</p> <p>2) Диссертация выполнена в рамках другой государственной программы (указать название программы)</p> <p>3) Диссертация соответствует приоритетному направлению развития науки, утвержденному Высшей научно-технической комиссией при Правительстве Республики Казахстан (указать направление)</p>	<p>Диссертация посвящена актуальной проблеме получения новых функциональных халькогенидных кристаллов семейства кестерита, которые рассматриваются в качестве перспективного материала для адсорбирующего слоя солнечных батарей по теме: «Получение функциональных халькогенидных кристаллов из раствора-расплава»</p> <p>Диссертационная работа выполнялась в рамках программы грантового финансирования Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан «Развитие технологии синтеза халькогенидных кристаллов <math>Cu_2ZnSnS_4</math> и <math>Cu_2ZnSnSe_4</math> для тонкопленочных солнечных элементов» (Grant No. AP08052719).</p>
2.	Важность для науки	Работа <b>вносит/не</b> вносит существенный вклад в науку, а ее важность хорошо <b>раскрыта/не</b> раскрыта	Данная диссертационная работа вносит существенный вклад в науку. Работа посвящена получению функциональных халькогенидных кристаллов семейства кестерита, которые рассматриваются в качестве перспективного материала для адсорбирующего слоя солнечных батарей. Изучены различные подходы к синтезу $Cu_2ZnSnS_4$ (CZTS), $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) и их твердого раствора (CZTSSe) в виде монокристаллов и монокристаллических порошков.
3.	Принцип самостоятельности	<p>Уровень самостоятельности:</p> <p>1) <b>Высокий</b>;</p> <p>2) Средний;</p> <p>3) Низкий;</p> <p>4) Самостоятельности нет</p>	Диссертационная работа носит комплексный исследовательский характер. Уровень самостоятельности данной работы считаю высоким.

4.	Принцип внутреннего единства	<p>4.1 Обоснование актуальности диссертации:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) <b>Обоснована;</b></li> <li>2) Частично обоснована;</li> <li>3) Не обоснована.</li> </ol>	<p>Автором обоснована актуальность диссертации. Интерес к солнечной энергетике, как альтернативному способу получения энергии возрастает в связи с истощением невозобновляемых ресурсов. Несмотря на разработанность данной тематики в виде кремниевых ФЭП, их дороговизна и сложность технологии изготовления вынуждает к поиску более дешевых аналогов, способных обеспечить возрастающий спрос. Наиболее важными преимуществами CZTS(Se) являются их дешевизна, экологичность и распространенность составляющих элементов в природе. При этом CZTS(Se) обладает оптимальными физическими свойствами - ширина запрещенной зоны 1,0–1,6 эВ и высокий коэффициент поглощения (<math>10^4</math>–<math>10^5</math> см<sup>-1</sup>), благодаря чему теоретическая максимальная эффективность батарей на их основе составляет ~33%.</p>
		<p>4.2 Содержание диссертации отражает тему диссертации:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) <b>Отражает;</b></li> <li>2) Частично отражает;</li> <li>3) Не отражает</li> </ol>	<p>Содержание диссертации в полном объеме отражает цель, задачи и тему исследования.</p>
		<p>4.3. Цель и задачи соответствуют теме диссертации:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) <b>соответствуют;</b></li> <li>2) частично соответствуют;</li> <li>3) не соответствуют</li> </ol>	<p>В диссертационной работе автором четко сформулированы цель и задачи исследования, которые полностью соответствуют теме диссертации.</p>
		<p>4.4 Все разделы и положения диссертации логически взаимосвязаны:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) <b>полностью взаимосвязаны;</b></li> <li>2) взаимосвязь частичная;</li> <li>3) взаимосвязь отсутствует</li> </ol>	<p>Диссертационная работа обладает внутренним единством. Все разделы и научные положения в данной диссертационной работе логически взаимосвязаны.</p>
		<p>4.5 Предложенные автором новые решения (принципы, методы) аргументированы и оценены по сравнению с известными решениями:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) <b>критический анализ есть;</b></li> <li>2) анализ частичный;</li> <li>3) анализ представляет собой не собственные мнения, а цитаты других авторов</li> </ol>	<p>В диссертационной работе проведено сравнение методов получения тонких пленок кестерита, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Рекорд по достигнутой эффективности конверсии солнечного света составляет 12,6% при среднем значении публикуемых результатов на уровне 8-10%. Низкую эффективность связывают с отклонением от стехиометрии и присутствием побочных фаз. Помимо этого, процесс изготовления кестерита характеризуется низкой воспроизводимостью. На данный момент</p>

			<p>технология монокристаллического порошка. Данная технология была представлена как альтернатива тонкопленочным ФЭП и, по сути, является неким гибридом между монокристаллическими и тонкопленочными ФЭП. В литературе в качестве флюса, способствующего процессу перекристаллизации, используют галогениды щелочных и переходных металлов (KI, CdI<sub>2</sub>). До настоящего времени остается ряд нерешенных проблем - контроль лишних фаз и стехиометрии в синтезируемом материале. Также, актуальным является снижение трудоемкости процесса синтеза, которая связана с использованием вакуумного оборудования.</p>
5.	Принцип научной новизны	<p>5.1 Научные результаты и положения являются новыми?  1) <b>полностью новые;</b>  2) частично новые (новыми являются 25-75%);  3) не новые (новыми являются менее 25%)</p>	<p>Научные результаты и положения являются полностью новыми, что подтверждается полученными результатами:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Kokh K. A., Atuchin V. V., Adichtchev S. V., Gavrilova T. A., Bakhadur A. M., Klimov A. O., Korolkov I. V., Kuratieva N. V., Mukherjee S., Pervukhina N. V., Surovtsev N. V. Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> crystal growth using an SnCl<sub>2</sub> based flux // Crystengcomm. – 2021. – Т. 23, № 4. – С. 1025-1032.</li> <li>2. А.М. Бахадур А. О. К., К.А. Кох. Синтез однофазного материала Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> в расплаве солей щелочных металлов // Вестник ЕНУ. – 2020. – Т. №3(132). – С. 27-33.</li> </ol>
		<p>5.2 Выводы диссертации являются новыми?  1) <b>полностью новые;</b>  2) частично новые (новыми являются 25-75%);  3) не новые (новыми являются менее 25%)</p>	<p>Выводы являются полностью новыми, сделаны на основе полученных впервые экспериментальных результатах, научно обоснованы и не вызывают сомнений в достоверности.</p>
		<p>5.3 Технические, технологические, экономические или управленческие решения являются новыми и обоснованными:  1) <b>полностью новые;</b></p>	<p>Решения, предложенные в рамках данной диссертационной работы, могут лечь в основу получения монокристаллических порошков кестерита</p>

		2) частично новые (новыми являются 25-75%); 3) не новые (новыми являются менее 25%)	для изготовления из них тонкопленочных ФЭП по технологии моногрэйн.
6.	Обоснованность основных выводов	Все основные выводы <u>основаны</u> /не основаны на весомых с научной точки зрения доказательствах либо достаточно хорошо обоснованы (для qualitative research и направлений подготовки по искусству и гуманитарным наукам)	Все основные выводы основаны на весомых с научной точки зрения экспериментальных результатах в соответствии с современными литературными источниками.
7.	Основные положения, выносимые на защиту	<p>Положение 1.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><i>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.</i></li> </ul> <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) <u>да</u>; 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) <u>средний</u>; 3) широкий</p> <p>7.5 Доказано ли в статье? 1) <u>да</u>; 2) нет</p> <p>Положение 2.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><i>Перекристаллизация в растворителе SnCl<sub>2</sub> обеспечивает кристаллам CZTS оптимальную стехиометрию Cu/(Zn + Sn) ~ 0,96, Zn/Sn ~ 1,11, соответствующую составам адсорбирующего слоя солнечных батарей с рекордными характеристиками.</i></li> </ul> <p>7.1 Доказано ли положение? 1) <u>доказано</u>;</p>	<p>Все выносимые на защиту положения доказаны экспериментальным путём, являются новыми, а потому нетривиальными.</p> <p>Все задачи, поставленные для решения цели данной диссертационной работы, решены в полном объеме.</p> <p>Положение 1.</p> <p>Проведено сравнение методов изотермической и неизотермической перекристаллизации CZTSe в ранее не используемом растворителе KI- KCl. Оптимальной температурой второй стадии перекристаллизации CZTSe в присутствии растворителя KI-KCl является 750 °С. При 650 °С время реакции существенно увеличивается, а при 850 °С происходит перитектическое разложение кестерита.</p> <p>Положение 2.</p> <p>Впервые опробованы растворители CuCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub> для получения монофазного CZTS раствор-расплавным методом. Перекристаллизация поликристаллического CZTS во флюсе SnCl<sub>2</sub> приводит к образованию кристаллов без примеси хлора с оптимальным соотношением катионов; наблюдаются сдвойникованные индивиды у крупных кристаллов.</p> <p>Положение 3.</p> <p>Был разработан инновационный безвакуумный способ получения твердых растворов кестерита в котором атомы селена частично заменены на атомы серы.</p>

- 2) скорее доказано;  
3) скорее не доказано;  
4) не доказано  
7.2 Является ли тривиальным?  
1) да;  
2) **нет**  
7.3 Является ли новым?  
1) **да**;  
2) нет  
7.4 Уровень для применения:  
1) узкий;  
2) **средний**;  
3) широкий  
7.5 Доказано ли в статье?  
1) **да**;  
2) нет

Положение 3.

• *Инновационный способ получения твердых растворов  $Cu_2ZnSnS_xSe_{4-x}$  заключается в отжиге CZTSe в присутствии элементарной серы в открытой кварцевой колбе.*

- 7.1 Доказано ли положение?  
1) **доказано**;  
2) скорее доказано;  
3) скорее не доказано;  
4) не доказано  
7.2 Является ли тривиальным?  
1) да;  
2) **нет**  
7.3 Является ли новым?  
1) **да**;  
2) нет  
7.4 Уровень для применения:  
1) узкий;  
2) **средний**;  
3) широкий  
7.5 Доказано ли в статье?  
1) **да**;  
2) нет

Определены температурные и временные условия проведения раствор-расплавной перекристаллизации. Физико-химическими методами определены фазовый состав полученных образцов и стехиометрия фазы кестерита. Впервые были получены кристаллы CZTS параллельной перекристаллизацией и сульфидизацией поликристаллического CZTSe без использования вакуума. Безвакуумная сульфидизация CZTSe при 675 °C приводит к ухудшению морфологии зерен из-за очень быстрой замены селена на серу, но снижением температуры процесса до 575 °C удалось сохранить целостность зерен и улучшить распределение атомов серы в структуре зерна.

Таким образом, цели диссертационного исследования достигнуты – оптимизация процесса получения кристаллов CZTS, CZTSe и их твердых растворов.

По теме диссертации опубликовано 2 статьи и 2 тезисов международных научных конференций. Одна статья, опубликована в рецензируемом научном издании, входящим в первый квартиль (Q1) базы данных Web of Science, вторая - в журнале, рекомендованном Комитетом по обеспечению качества в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

*К недостаткам работы следует отнести:*

1. Широко известно, что эффективность ФЭП строго зависит от ширины запрещенной зоны слоя абсорбера. Исходя из литературных данных этот момент обсужден очень подробно. Но присутствует недостаток экспериментальных данных по полученным образцам.
2. В тексте диссертации присутствует ряд мелких грамматических опечаток.

8.	Принцип достоверности Достоверность источников и предоставляемой информации	8.1 Выбор методологии - обоснован или методология достаточно подробно описана 1) <u>да</u> ; 2) нет	Выбор методологии строго обоснован широко известными и общепринятыми подходами оптимизации процесса получения кристаллов CZTS, CZTSe (CZTS(Se)) и их твердых растворов.
		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	При выполнении исследовании по теме диссертационной работы применялись следующие методы синтеза и анализа: сухой синтез из элементарных компонентов, раствор-расплавный синтез в изотермических условиях и при градиенте температуры, порошковый рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной приставкой, рамановская спектроскопия.
		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): 1) <u>да</u> ; 2) нет	Теоретические выводы, модели, взаимосвязи и закономерности подтверждены экспериментальными исследованиями роста и рекристаллизации исследуемых халькогенидных кристаллов семейства кестерита.
		8.4 Важные утверждения <u>подтверждены</u> /частично подтверждены/не подтверждены ссылками на актуальную и достоверную научную литературу	Практически все важные утверждения в диссертации подтверждены ссылками на тщательно отобранную достоверную современную литературу.
		8.5 Использованные источники литературы <u>достаточны</u> /не достаточны для литературного обзора	Обширный список использованной литературы включает 207 наименований и является достаточным для реализации поставленной цели диссертационной работы.
9	Принцип практической ценности	9.1 Диссертация имеет теоретическое значение: 1) <u>да</u> ; 2) нет	Диссертационная работа, несомненно, имеет важное теоретическое значение. Найденные условия проведения раствор-расплавной перекристаллизации для получения кристаллов кестерита, а также разработанная безвакуумная технология синтеза кестерита и его твердых растворов представляют значительный теоретический интерес.
		9.2 Диссертация имеет практическое значение и существует высокая вероятность применения полученных результатов на практике: 1) <u>да</u> ; 2) нет	Практическая значимость работы заключается в экспериментальном анализе фазообразования в системах CZTS(Se) - растворитель (KI-KCl, KI-NaCl, CsCl-NaCl, CsCl-KCl, LiCl-KCl). Результаты по

			безвакуумному отжигу CZTSe в парах серы внесут большой вклад в оптимизацию методов получения кристаллов S-содержащих твердых растворов семейства кестерита. Кроме того, продемонстрированные подходы по выбору оптимального растворителя и условий роста позволят улучшить методы получения других функциональных кристаллов халькогенидов.
		9.3 Предложения для практики являются новыми? 1) <b>полностью новые;</b> 2) <b>частично новые</b> (новыми являются 25-75%); 3) <b>не новые</b> (новыми являются менее 25%)	Предложенные в диссертационной работе подходы к оптимизации процесса получения кристаллов CZTS, CZTSe (CZTS(Se)) и их твердых растворов являются полностью новыми.
10.	Качество написания и оформления	Качество академического письма: 1) <b>высокое;</b> 2) среднее; 3) ниже среднего; 4) низкое.	Диссертационная работа написана грамотным, научным языком, доступным, профессиональным стилем. Формулировки основных положений и выводов носят законченный исследовательский характер. Вышесказанное доказывает законченность и научную значимость представленной работы, и соответствие автора диссертационной работы уровню доктора философии (PhD) по специальности «6D072000 – Химическая технология неорганических веществ»

Решение официального рецензента:

1) присудить степень доктора философии (PhD) по специальности «6D072000 – Химическая технология неорганических веществ».

С.н.с. лаборатории физико-химических методов  
исследования газовых сред

Института Неорганической Химии им. А.В. Николаева СО РАН, к.ф.-м.н.

Рядун Алексей Андреевич

