

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Селяниной Анастасии Дмитриевны

**Состав, структура, функциональные свойства пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , химически осажденных с использованием галогенидов кадмия**

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Пленки твердых растворов замещения общей формулы  $Cd_xPb_{1-x}S$  представляют значительный интерес в связи с широким спектром возможных функциональных свойств благодаря уникальному сочетанию электрофизических и фотоэлектрических характеристик, а также возможности их варьирования. Так, пленки твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , рассматриваемые в работе, крайне перспективны в области видимой (500-700 нм) и ближней инфракрасной (до 3100 нм) частях спектра в качестве преобразователей солнечной энергии, фотодетекторов, полупроводниковых лазеров, тепловизоров. Кроме того, наличие у тонкопленочных твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  аномально высокой фоточувствительности и радиационной стойкости обеспечивает им потенциальные преимущества при использовании в приложениях специального назначения.

Несмотря на широкие возможности управления морфологией и составом выбранного в работе метода химического осаждения, оценка влияния компонентов реакционных ванн на состав и свойства твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  ранее была показана только для кислородсодержащих солей кадмия. Поэтому приведенные в этой работе комплексные исследования закономерностей образования пленок общей формулы  $Cd_xPb_{1-x}S$  при использовании в реакционной смеси галогенидсодержащих солей (хлорида, бромиды и йодида кадмия) и различных лигандов значительно дополняют научно-технологические подходы в области синтеза халькогенидных материалов. В связи с этим, диссертационная работа Селяниной Анастасии Дмитриевны, в которой основное внимание уделено влиянию галогенидов кадмия на морфологические и структурные свойства тонких пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$ , а также выявлению корреляции с оптическими и функциональными свойствами, является крайне актуальной, представляющей несомненный интерес.

**Научная новизна** диссертационной работы А.Д. Селяниной определяется тем, что впервые при использовании различных лигандов в составе реакционных ванн при синтезе твердых растворов был выявлен размерный эффект, выражающийся в асимбатной зависимости между линейными размерами зерен, из которых образованы пленки в системе  $CdS-PbS$ , и содержанием сульфида кадмия в составе пересыщенных твердых

растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Кроме того, полнопрофильным анализом рентгенограмм установлено образование твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  кубической структуры типа *B1* (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ), в которых содержание кадмия  $x$  определяется нуклеофильностью анионной компоненты соли кадмия и уменьшается в ряду  $CdCl_2 \rightarrow CdBr_2 \rightarrow CdI_2$ . Также в работе была показана нелинейная эволюция элементного и фазового состава пленок в системе  $CdS-PbS$  с возможностью синтеза не только однофазных пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  с использованием различных солей кадмия, но и сложных трехфазных композиций, состоящих из фаз твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$ , аморфного и гексагонального  $Cd_3S$  типа *B4* (пр. гр.  $P6_3mc$ ). В работе уделено внимание и результатам исследования топологии слоёв и расчета фрактальных размерностей пленок в системе  $CdS-PbS$ , позволившим установить механизм их формирования по модели кластер-кластерной агрегации – ССА. Вместе с тем оценена возможность практического применения синтезированных пленок в зависимости от выбора галогенида в качестве фотодетекторов и фотоприемных устройств для ближнего ИК-диапазона спектра, в преобразователях солнечного излучения, а также химических сенсорах на аммиак в воздушной среде.

Диссертационная работа Селяниной Анастасии Дмитриевны представляет собой завершённое научное исследование, изложенное на 146 страницах машинописного текста, иллюстрированное 51 рисунком и 15 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 200 ссылок на результаты исследований, опубликованных в зарубежных и российских научных изданиях. Работа состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка цитируемой литературы.

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечена научная новизна, обсуждены теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования.

**В первой главе** описаны химические реактивы и материалы, подготовка поверхности подложек, параметры и процедура метода химического осаждения пленок  $PbS$  и пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Перечислены экспериментальные методики аттестации полученных материалов с указанием оборудования и кратких характеристик условий регистрации изучаемых величин.

**Вторая глава** посвящена выбору наиболее перспективной реакционной смеси для синтеза твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Путем анализа ионных равновесий соискателем установлены концентрационные области совместного образования сульфидов свинца и кадмия в исследуемых системах, позволившие определить составы реакционных ванн в зависимости от используемого лиганда. Выявленные физико-химические закономерности осаждения пленок  $PbS$  и  $Cd_xPb_{1-x}S$ , а также изучение их морфологии,

гранулометрического состава и кристаллической структуры позволили выбрать реакционную смесь для синтеза твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  и обнаружить наличие размерного эффекта вследствие преобладающего вклада поверхностной составляющей в свободную энергию Гиббса системы.

**В третьей главе** представлены результаты исследования осажденных слоёв методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, такие как размер, форма зерен и параметры микрорельефа, а также показана эволюция поверхности плёнок  $Cd_xPb_{1-x}S$  с увеличением длительности синтеза. Получены концентрационные зависимости распределения основных элементов (Cd, Pb, S) как на поверхности, так и в объеме с использованием локального энергодисперсионного элементного микроанализа и Оже-спектроскопии. Полнопрофильным анализом рентгенограмм с использованием компьютерного моделирования в программе FullProf и “модифицированного” уравнения Уильямсона–Холла рассчитаны основные структурные характеристики пленок (текстурированность, микродеформации, область когерентного рассеяния). Комплексный подход к описанию особенностей структуры и состава позволил соискателю выявить стратегию химического осаждения гетерофазных систем при достижении критических концентраций в растворе.

**В четвертой главе** описаны оптические свойства полученных соединений, а также исследован комплекс электрофизических характеристик полупроводниковых материалов, позволивший определить области применения пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  в зависимости от использованного галогенида кадмия. Также впервые показана возможность использования слоёв  $Cd_xPb_{1-x}S$  в качестве сенсоров для определения аммиака, установлены возможные причины чувствительности слоёв к электронно-донорным газам, а также предложен механизм адсорбции аммиака на кислотных центрах Бренстеда.

Сделанное автором заключение полностью соответствует полученным в работе результатам.

Работа является комплексным исследованием, базирующимся на большом количестве экспериментальных данных и теоретическом анализе, выполненном на современном научном уровне, что позволило Анастасии Дмитриевне Селяниной успешно справиться со всеми поставленными в диссертации задачами.

При выполнении работы Анастасией Дмитриевной использован широкий спектр взаимодополняющих современных методов физико-химического анализа. Это позволило получить **достоверные сведения** о состоянии пленок твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ , их оптических и сенсорных свойствах в зависимости от анионной компоненты соли и состава твёрдого раствора, а также установить корреляции между ними.

Вместе с тем, к диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Какова погрешность в определении толщины пленок? Влияет ли тип подложки на толщину пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$ ?
2. Какова погрешность в определении размера областей когерентного рассеяния? Можно ли утверждать, что величины областей когерентного рассеяния, представленные, например, в табл. 3.4, практически не изменяются при концентрации хлорида кадмия 0.01 - 0.04 и 0.06 - 0.08 М?
3. Почему размер кристаллитов PbS, определенный по данным СЭМ (например, рис. 2.10), отличается от размера, рассчитанного по данным рентгеновской дифракции (табл. 2.4)?
4. Можно ли PbS, полученный в присутствии триэтанол-цитратной смеси, назвать пленкой (рис. 2.10)?
5. Рис. 2.13: Для достоверности и убедительности установления области существования твердого раствора следовало бы привести рентгенограмму пленки состава  $Cd_{0.20}Pb_{0.80}S$ .
6. Рис. 2.15: Почему на концентрационных зависимостях хлорида кадмия для  $Cd_xPb_{1-x}S$ , синтезированного в этилендиамин-цитратной среде, от содержания кадмия в и размера кристаллитов не наблюдаются никакие экстремумы, в отличие от аналогичных кривых для аммиачно-цитратной и этилендиаминовой сред?
7. Табл. 3.1: Почему средняя шероховатость пленок, полученных при концентрации хлорида кадмия 0.01 М и 0.06 М, зависит от времени синтеза пленок, тогда как при концентрациях 0.02, 0.04, 0.08 и 0.09 практически остается постоянной (в пределах ошибки определения)?
8. Следовало бы привести спектры EDX для подтверждения чистоты получаемых пленок и отсутствия каких-либо примесей.
9. Рис. 4.1б: Как можно объяснить наличие дополнительных волн на кривой?
10. Почему наблюдается немонотонный характер изменения ширины запрещенной зоны для пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$ ?
11. Табл. 4.1: В пределах ошибки определения удельная поверхность пленок одинакова. Почему газосенсорный отклик на  $NH_3$  для этих пленок отличается практически на 2 порядка?
12. Имеются следующие опечатки: подпись к рис. 3.21, 2.9, в тексте на стр 124, 126. Наименования осей на рис. 2.11 следует приводить на русском языке.

Приведенные вопросы носят скорее уточняющий характер и ни в коей мере не снижают общего хорошего впечатления от работы А.Д. Селяниной.

Считаю, что диссертационная работа Селяниной А.Д., представленная на

соискание ученой степени кандидата химических наук, по актуальности и важности решаемых задач, адекватности и обоснованности используемых методик, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов полностью удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», предъявляемым к кандидатским диссертациям и научной специальности 1.4.4. Физическая химия. Считаю, что автор работы, Селянина Анастасия Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доктор химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия  
Старший научный сотрудник  
Главный научный сотрудник лаборатории  
неорганического синтеза  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт химии твердого тела  
Уральского отделения Российской академии наук  
620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91  
тел.: +7(343)-374-52-19  
E-mail: volkov@ihim.uran.ru  
Захарова Галина Степановна

10.05.2023г

Подпись г.н.с., д.х.н. Г.С. Захаровой заверяю:

Ученый секретарь  
Института химии твердого  
тела УрО РАН, д.х.н.



Е.А. Богданова