

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Селяниной Анастасии Дмитриевны

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

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа А.Д. Селяниной выполнена в актуальной области химии и посвящена разработке методов синтеза полупроводниковых соединений в форме твердых растворов халькогенидов металлов с различным соотношением компонентов в области пересыщенных состояний, что позволяет в широких пределах изменять их физико-химические свойства. В настоящее время тонкоплёночные технологии становятся все более востребованными в таких устройствах как фотодетекторы, работающие в широком диапазоне излучения, солнечные элементы, термоэлектрические преобразователи, оптические переключатели, газовые сенсоры, системы визуализации биологических объектов. Одними из перспективных для этих целей являются плёнки пересыщенных твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$, прекрасно зарекомендовавшие себя в области видимой (500-700 нм) и ближней инфракрасной (до 3100 нм) части спектра. Большими возможностями в получении пленок твердых растворов халькогенидов металлов в пересыщенном состоянии обладает химическое осаждение из водных сред, применяемое в рецензируемой работе. Несмотря на многофакторный процесс осаждения, изучение его физико-химии с термодинамических и кинетических позиций обеспечивает получение сложных по составу тройных сульфидов металлов в тонкоплёночном состоянии с уникальной комбинацией электрофизических и фотоэлектрических характеристик. А благодаря простоте и экономической эффективности метода химического осаждения можно снизить затраты на производство изделий для микро- и наноэлектроники.

Следует отметить, что в литературе вопрос о влиянии различных параметров синтеза пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ осаждением из водных растворов частично изучен, в частности, проведена комплексная оценка влияния анионной компоненты для кислородсодержащих солей. Поэтому **актуальность** диссертационной работы Селяниной Анастасии Дмитриевны, цель которой – в установлении физико-химических закономерностей формирования тонкоплёночных твердых растворов замещения в системе $CdS-PbS$ с использованием галогенидов кадмия, исследовании их химического состава, кристаллической структуры, морфологии, механизма зарождения и роста, а также выявлении корреляции с электрофизическими и функциональными свойствами, не вызывает сомнений.

Отмечая **научную значимость** достигнутых результатов, необходимо признать, что – неординарный интерес с точки зрения кристаллизации представляет предлагаемый механизм зарождения и роста пленок сульфидов металлов, сформулированный диссертантом

в рамках фрактального формализма. Причем следует подчеркнуть, что каждое положение развитой концепции об эволюционной последовательности образования структурных форм в процессе кристаллизации, начиная с агрегатирования коллоидных частиц в форме фрактальных кластеров с последующим образованием зерен, было подтверждено прецизионными методами исследований для различных стадий роста. На микроизображениях, полученных растровой электронной и атомно-силовой микроскопиями, видно фрактально-кластерное строение синтезированных пленок на определенном временном этапе.

– впервые в трех реакционных системах установлен эффект, заключающийся во взаимосвязи размеров зерен пленки с составом пересыщенных твёрдых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, объясняемый диссертантом увеличением вклада их поверхностной составляющей энергии Гиббса.

– впервые установлен ряд особенностей формирования твердой фазы PbS, являющегося основой формирования твердых растворов в системе CdS – PbS при использовании лигандов различной пространственной структуры.

– для определения областей совместного осаждения сульфидов свинца и кадмия диссертантом был применен термодинамический подход, позволивший осуществить выбор оптимальной реакционной смеси для исследования влияния галогенидной составляющей соли кадмия.

– 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, уменьшается в ряду $CdCl_2 \rightarrow CdBr_2 \rightarrow CdI_2$.

– установлено нелинейное изменение элементного и фазового состава пленок в системе CdS-PbS, а также ширины запрещенной зоны пленок твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ в ряду $CdI_2 \rightarrow CdBr_2 \rightarrow CdCl_2$.

– химическим осаждением получены однофазные твердые растворы замещения $Cd_xPb_{1-x}S$, двухфазные, содержащие $Cd_xPb_{1-x}S$ и аморфный CdS, а также трехфазные - $Cd_xPb_{1-x}S$, гексагональный Cd_3S_2 и аморфный CdS.

При оценке значимости достигнутых результатов для практики, прежде всего следует отметить, что Селяниной А.Д. в зависимости от концентрации и природы соли кадмия $CdHal_2$ ($Hal - Cl^-, Br^-, I^-$) получены тонкопленочные соединения на основе сульфидов свинца и кадмия с высокой вольтовой или токовой фоточувствительностью и сделан вывод о роли индивидуальной фазы сульфида кадмия в осуществлении механизма фотопроводимости в полупроводниковых слоях. Установленная соискателем поверхностная чувствительность к микроконцентрациям аммиака в воздушной атмосфере, пленок, полученных на основе хлорида кадмия, позволяет рекомендовать их для разработки химических сенсоров.

Диссертационная работа Анастасии Дмитриевны Селяниной представляет собой завершенное 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, включающих методику подготовки и условий синтеза, материалов и краткий перечень использованного оборудования, выводов списка цитируемой литературы.

Во введении с учетом литературных данных показана актуальность работы, поставлены цель и задачи исследования, отражена научная новизна, приведены теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования.

Первая глава представляет собой экспериментальную часть, в которой уделяется внимание характеристике химических реактивов и материалов для синтеза полупроводниковых пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, описана методика синтеза, последовательность этапов подготовки подложек, и представлены условия эксперимента – температура, время и порядок сливания реагентов. Также описаны методы исследования полученных материалов, экспериментальная аппаратура и приборы, и кратко указаны параметры регистрации параметров.

Во второй главе, посвященной выбору наиболее перспективных компонентов реакционных смеси – лигандов, представлен небольшой обзор наиболее популярных агентов, способных эффективно связывать ионы кадмия и свинца в комплексы и предотвращать быстрое протекание реакции. Далее с учетом природы выбранных веществ и их сродства к ионам Pb^{2+} и Cd^{2+} была проведена термодинамическая оценка концентрационных областей осаждения, на основании которой были подобраны составы реакционных смесей. Благодаря кинетическим исследованиям и оценке стерического фактора установлено влияние пространственной конфигурации молекулы лиганда в процессе взаимодействия с ионами металла. Наглядно продемонстрированы изменения морфологии и сплошности покрытия поверхности подложки в зависимости от лигандного фона при синтезе как индивидуальных плёнок PbS , так и твёрдых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$. Также была показана асимбатная зависимость размеров частиц и содержания кадмия x в составе слоев $Cd_xPb_{1-x}S$, что является следствием проявления размерного эффекта.

Третья глава состоит из двух подразделов, первый из которых был направлен на выявление особенностей роста и формирования пленок в процессе синтеза. Исследования топологии поверхности, а также параметров микрорельефа позволили Анастасии Дмитриевне сделать вывод о формировании плёнок по механизму кластер-кластерной агрегации. Влияние анионной компоненты соли кадмия на морфологию, состав и структуру плёнок $Cd_xPb_{1-x}S$ представлено во втором подразделе данной главы. Определено распределение основных элементов (Cd , Pb , S) как на поверхности, так и внутри зерен с использованием локального энерго-дисперсионного элементного микроанализа (EDX) и Оже-спектроскопии. Также в данной главе приведено подробное описание особенностей кристаллической структуры двухфазных пленок $Cd_xPb_{1-x}S/CdS$ (аморфный) с помощью рентгеновской дифракции. Следует отметить применение наиболее информативного

полнопрофильного метода Ритвельда при описании экспериментальных спектров пленок, что позволило определить широкий спектр параметров структуры. Оценка состава твердого раствора позволила подтвердить ранее высказанную гипотезу о влиянии нуклеофилов на процессы разложения тиомочевины, и как следствие, на процессы формирования твердого раствора.

В четвертой главе представлены результаты исследования оптических исследований полученных соединений, согласно которым было выявлено немонотонное изменение оптической ширины запрещенной зоны, соответствующее содержанию сульфида кадмия в составе твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$. Также в этой главе приведены функциональные свойства слоёв $Cd_xPb_{1-x}S$, указывающие на их возможное применение в зависимости от использованного галогенида кадмия: от фотодетекторов (CdI_2) до хеморезистивных датчиков ($CdCl_2$). Проведено исследование адсорбционных групп на поверхности слоёв индикаторным методом Гаммета и ИК-спектроскопией.

Сделанные автором выводы полностью вытекают из приведенных экспериментальных результатов, полученных в диссертации.

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

При выполнении работы диссертант использовал большой комплекс взаимодополняющих современных методов физико-химического анализа, а также подход, базирующийся на корреляции экспериментальных данных. Это позволило А.Д. Селяниной получить **достоверные сведения** о состоянии пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, их оптических и сенсорных свойствах от концентрации кадмия в решетке и корреляции между ними.

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

1. В главе 1 сказано, что пленки системы CdS-PbS осаждали на подложки из ситалла, стекла и кварцевого стекла (первая имеет кристаллическую структуру, остальные аморфную). Оценивалось ли влияние типа подложки на морфологию и свойства получаемых пленок?

2. С чем связан выбор ацетата свинца в качестве источника Pb^{2+} , повлияет ли на свойства получаемых данным методом пленок применение других солей свинца, например нитрата?

3. Длительность синтеза (осаждения) пленок варьировалась от 15 до 120 мин, за такое большое время концентрации прекурсоров в реакционной смеси неизбежно меняются вследствие выпадения осадков сульфидов, не приведет ли это к неоднородности свойств пленок по толщине? Оценивалась ли возможность использования проточной системы для поддержания концентрации прекурсоров на первоначальном уровне?

4. В главах 3 и 4 показано внедрение в пленку кислородсодержащих фрагментов и диоксида углерода из атмосферы. На каком этапе это происходит, непосредственно в процессе синтеза или в процессе последующей обработки пленок (промывки, сушки и т.д.)? Проводилась ли оценка распределения этих примесей по толщине пленки? Можно ли исключить влияние этих факторов с помощью продувки реактора и растворов прекурсоров азотом или инертным газом? К каким качественным и количественным изменениям свойств пленок это могло бы привести?

5. С чем связано образование пересыщенных твердых растворов CdPbS и с какой погрешностью были определены содержания Cd и Pb в твердых растворах?

6. Что представляют собой фрактальные структуры в пленках твердых растворов CdPbS? Какие свойства пленок свидетельствуют в пользу их фрактальной структуры?

7. В главе 4 показан экстремальный характер зависимости газочувствительных свойств пленок к аммиаку от начальной концентрации хлорида кадмия. Как Вы можете объяснить в 15 раз превышающие газочувствительные свойства пленки, полученной при концентрации хлорида кадмия 0.08 моль/л по сравнению с пленками, полученными при концентрациях этой соли 0.06 и 0.1 моль/л, хотя удельная площадь поверхности отличается лишь в 1,2 (табл.4.1). С чем связано плавное нарастание отклика пленок на содержание аммиака в газовой фазе (это свойство пленок или особенности системы напуска газа в ячейку)? Почему для малых концентраций аммиака наблюдается более быстрый выход сигнала на насыщение?

8. Одним из достоинств метода синтеза из раствора является то, что пленки халькогенидов обладают чувствительностью к ИК-излучению без отжига. В главе 2 показано, что формирование пересыщенных твердых растворов связано с образованием неравновесного структурного состояния. Можно ли предположить, как повлияет отжиг полученных пленок на фоточувствительные свойства и их структуру?

Приведенные вопросы носят скорее уточняющий характер и ни в коей мере не снижают общего хорошего впечатления от работы А.Д. Селяниной. Диссертация написана хорошим литературным языком и аккуратно оформлена. Диссертационная работа Селяниной Анастасии Дмитриевны является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным автором самостоятельно на высоком научном уровне с привлечением современных физических методов исследований. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, выводы и заключения научно обоснованы. Все основные результаты диссертации опубликованы в реферируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и доложены на Всероссийских и Международных конференциях

Заключение. На основании изложенного выше считаю, что диссертационная работа Селяниной Анастасии Дмитриевны «Состав, структура, функциональные свойства пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, химически осажденных с использованием галогенидов

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

Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
лаборатории технологий получения
веществ электронной чистоты,
НИИ химии, Федерального
государственного автономного
образовательного учреждения высшего
образования "Национальный
исследовательский Нижегородский
государственный университет
им. Н.И. Лобачевского"

12.05.2023

Дата

подпись

Логунов Александр Александрович

Адрес: Нижний Новгород, проспект Гагарина 23, корпус 5, комн.339
Тел.: 89202980133, e-mail: logunov@phys.unn.ru



Логунов А.А.
Член секретарь ННГУ
Л.Ю. Черноморская
Тел. 462-30-21