

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Поздина Андрея Владимировича на тему
«Пленки PbS, легированные йодом и переходными элементами (Co, Ni):
синтез, состав, структура, свойства», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Поздина Андрея Владимировича посвящена исследованию морфологических, структурных и оптических свойств плёнок на основе сульфида свинца, полученных методом гидрохимического осаждения.

Материалы на основе узкозонного полупроводника PbS используются для создания фотодетекторов, фоторезисторов, лазеров, датчиков влажности, сенсоров для газов и тяжелых металлов в водных средах, систем пожарной сигнализации и других устройств. Важным направлением в современном полупроводниковом материаловедении является модификация электронных и оптических свойств сульфида свинца для конкретных задач. Одним из способов модификации является легирование PbS донорными или акцепторными примесями. Для практического применения перспективными являются тонкие пленки сульфида свинца. Гидрохимическое осаждение – один из наиболее экономичных и технологичных методов получения пленок; кроме того, этот метод удобен для введения различных элементов в сульфид свинца. Несмотря на большое число работ, посвящённых химическому осаждению и исследованию свойств плёнок легированного сульфида свинца, имеющиеся в литературе сведения носят фрагментарный характер, а зачастую противоречивы. Малоизученным остается влияние химического состава, структуры и морфологии поверхности подложки на функциональные свойства химически осажденных пленок PbS. Поэтому **актуальность** предпринятого диссертантом исследования **не вызывает сомнения**. Актуальность работы подтверждается ее выполнением в рамках государственного контракта № FEUZ-2023-0021 (Н687/42Б.325/23) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, программы 211 Правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006 и гранта РФФИ 20-48-660041p_a.

В работе использован широкий спектр современных методов исследования, таких как электронная сканирующая и атомно-силовая микроскопия для изучения

микроструктуры изучаемых объектов, интерференционная микроскопия для определения толщины пленок, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой для определения химического состава, рентгеновская дифракция с использованием полнопрофильного анализа Ритвельда для изучения кристаллической структуры, спектроскопия комбинационного рассеяния света и инфракрасная спектроскопия для выявления примесных фаз. Исследованы фотоэлектрические и вольтамперные характеристики плёнок. Корректное применение экспериментальных методов, согласованность результатов, полученных различными методами, позволяет считать полученные результаты **достоверными и надежными**.

Среди основных результатов, составляющих **научную новизну** работы, можно выделить следующие:

1. Впервые с помощью метода Ритвельда, определены структурные характеристики пленок PbS, осажденных на подложках различного типа, такие как параметр кристаллической решетки, текстура, среднее значение микродеформаций, размер областей когерентного рассеяния, микронапряжения, возникающие за счет деформации решетки.

2. С помощью кинетико-термодинамического подхода установлено ингибирующее действие легирующей добавки NH₄I на превращение соли свинца в сульфид, сопровождающееся снижением скорости образования твердой фазы PbS в объеме реакционной смеси и уменьшением толщины пленок сульфида свинца.

3. На основе результатов исследования эффекта Холла установлено, что носителями заряда в нелегированной пленке PbS при 300 К являются электроны, с увеличением в пленках PbS содержания йода до 1.2 ат.% происходит инверсия типа проводимости с *n*- на неустойчивый *p*-, сопровождающаяся уменьшением концентрации носителей заряда, а дальнейшее повышение содержания йода до 2.7 ат.% приводит к уменьшению концентрации дырок до минимального значения. Подвижность носителей заряда максимальна при концентрации йода 1.1 ат.%.

4. Обнаружен эффект самокомпенсации носителей в химически осажденных пленках PbS, легированных йодидом аммония и переходным металлом (Ni, Co), проявляющийся в смене типа проводимости полупроводникового материала с электронного на дырочный.

5. С использованием методов КР и ИК спектроскопии на поверхности пленок PbS, легированных йодидом аммония, установлены фотоактивные фазы PbI₂ и I₂O₅, а при введении в реакционную смесь комбинированной добавки NH₄I с CoCl₂ (NiCl₂) дополнительно образуются йодат-ионы IO³, что обеспечивает рост фоточувствительности.

Практическую значимость работы определяет возможность использования технологии химического осаждения пленок сульфида свинца, легированного йодом и переходным металлом, в частности никелем, на которую получен патент РФ, в промышленном производстве.

Диссертационная работа изложена на 170 страницах, иллюстрирована 54 рисунками и 19 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 242 ссылки на результаты исследований, опубликованных в зарубежных и российских научных изданиях.

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Каждая глава предваряется обзором литературных данных по соответствующему направлению исследований и формулировкой цели и завершается выводами.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены основные методы исследования, сформулирована научная новизна работы, обсуждены теоретическая и практическая значимость работы. Перечислены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме диссертации.

В первой главе описаны химические реактивы и материалы, приведены характеристика и методы подготовки поверхности подложек, представлена методика химического осаждения пленок PbS, PbS(I), PbS(I, Co) и PbS(I, Ni), описаны экспериментальные методики, используемые для аттестации синтезированных пленок и исследования их оптических, фотоэлектрических и электрических свойств.

Вторая глава посвящена исследованию влияния типа подложки на химический состав, морфологические и структурные особенности нелегированных пленок PbS, механические напряжения и оптические свойства пленок. С использованием сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии

выявлены физико-химические закономерности осаждения пленок PbS на 13 подложках, отличающихся по составу и структуре. Приведены результаты исследования шероховатости поверхности подложек и пленок PbS, показано, что рельеф пленочного покрытия не повторяет рельеф подложки. Методом полнопрофильного анализа Ритвельда и компьютерного моделирования в программе FullProf Suite рассчитаны такие структурные характеристики пленок как параметр кристаллической решетки, текстура, среднее значение микродеформаций. Установлено, что на межфазной границе “пленка PbS – подложка” возникают механические напряжения сжатия. Представлены результаты оптических исследований пленок PbS на прозрачных подложках, указывающие на влияние размера зерен в пленке PbS на оптическую ширину запрещенной зоны.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния легирования иодидом аммония пленок PbS на их состав, кристаллическую структуру, морфологию, полупроводниковые и фотоэлектрические свойства. Для определения оптимального состава реакционной смеси и условий образования пленок PbS(I) применялся кинетико-термодинамический подход. Выявлено ингибирующее действие йодида аммония на процесс образования PbS, что влияет на морфологию, состав и структуру пленок PbS(I). Оптические исследования пленок PbS(I) показали монотонное увеличение ширины запрещенной зоны с повышением концентрации йодида аммония в реакционной смеси. Методами КР- и ИК-спектроскопии идентифицированы примесные соединения в пленках PbS(I), которые приводят к повышению вольтовой чувствительности и смещению спектральных характеристик тонкопленочных слоев. Установлено, что легированные йодом пленки PbS отличаются высокой вольтовой чувствительностью и не требуют дополнительной фотосенсибилизации. Результаты исследования эффекта Холла показали, что увеличение концентрации йода в пленке PbS приводит к инверсии типа проводимости с электронной на дырочную. Предложен механизм переноса заряда в пленках PbS и PbS(I).

В четвертой главе представлены результаты анализа ионных равновесий и определены условия образования твердых фаз PbS(Co) и PbS(Ni), исследованы морфология, состав, структура, электрофизические и фотоэлектрические характеристики пленок PbS, легированных одновременно акцепторной и донорной

примесью. Результаты сканирующей электронной микроскопии демонстрируют, что добавление легирующей примеси в виде хлорида переходного металла в реакционную смесь PbS(I) существенно влияет на морфологию и гранулометрический состав пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni). На основе рентгеноструктурных данных установлен немонотонный характер изменения параметра кристаллической решетки пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni), свидетельствующий о протекании конкурирующих процессов замещения анионных и катионных подрешеток, а также образовании дефектов внедрения. Оптические исследования пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) показали, что с увеличением концентрации переходного металла в пленке PbS(I) ширина запрещенной зоны уменьшается. Показано, что введение в реакционную смесь 0.15 моль/л NH₄I и 0.002 моль/л CoCl₂ (NiCl₂) повышает вольтговую чувствительность пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) в 1.5 и 1.6 раза по сравнению с пленкой PbS(I) благодаря образованию оптически активных примесных фаз на поверхности пленок.

В **Заключении** обобщены наиболее важные результаты работы и сформулированы направления дальнейшего развития темы.

Материалы диссертации достаточно полно отражены в 26 научных работах, в число которых входит 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 4 статьи размещены в базе данных Scopus и Web of Science, 3 статьи в журнале «Бутлеровские сообщения», 1 патент РФ и 17 тезисов докладов в трудах Всероссийских и Международных конференций. Диссертация написана хорошим литературным языком, хорошо оформлена, иллюстративный материал информативен. Автореферат диссертации соответствует её содержанию.

Вместе с тем, при ознакомлении с диссертацией возникли следующие вопросы и замечания:

1. Каким образом определяли кристаллографическую ориентацию кристаллитов, указанную на микрофотографиях пленок (рисунки 2.4–2.6, 3.3)?
2. В работе сказано, что электропроводность пленок измеряли четырехзондовым методом. Как были расположены зонды? Продольную или поперечную электропроводность измеряли?

3. Влияет ли текстура на электропроводность пленок?
4. В работе не указано, в какой атмосфере проводили измерения электропроводности пленок. Влияет ли наличие влаги, углекислого газа, других примесей в атмосфере на электрические свойства пленок?
5. Не вполне понятен смысл выражения «масштабная зависимость микрорельефа поверхности».
6. Для обозначения кристаллографического направления и кристаллографической ориентации обычно используют квадратные скобки. Направление [220] лучше обозначить как [110], а [200] как [100], так как кратные индексы сокращают на целое положительное число.

Указанные вопросы носят скорее уточняющий характер, не ставят под сомнение выводы и не снижают научный уровень выполненной работы. Диссертационная работа Поздина Андрея Владимировича является законченным научно-исследовательским трудом. При выполнении работы диссертант использовал большой комплекс взаимодополняющих современных физико-химического анализа, а также подход, базирующийся на корреляции экспериментальных данных. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, выводы и заключения научно обоснованы. Все основные результаты диссертации достаточно полно отражены в научных публикациях, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, и доложены на Всероссийских и Международных конференциях. По теме диссертации получен патент РФ на способ получения фоточувствительных пленок сульфида свинца.

На основании изложенного выше считаю, что диссертационная работа Поздина Андрея Владимировича «Пленки PbS, легированные йодом и переходными элементами (Co, Ni): синтез, состав, структура, свойства», 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, Поздин Андрей Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Дунюшкина Лилия Адиевна

доктор химических наук,

ведущий научный сотрудник лаборатории кинетики,

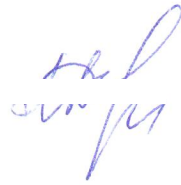
ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской Академии наук,

620066, Российская Федерация,

г. Екатеринбург, ул. Академическая, стр. 20,

Электронная почта: dunushkina@ihte.ru



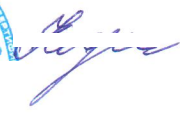
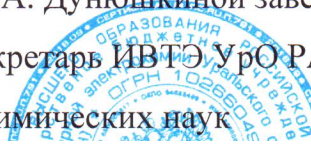
Дунюшкина Л.А.

27.11.2024

Подпись Л.А. Дунюшкиной заверяю:

Ученый секретарь ИВТО УрО РАН,

кандидат химических наук



Кодинцева Анна Олеговна

