

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу
Поздина Андрея Владимировича

«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 изучению процесса роста плёнок на основе PbS из раствора. В работе получены плёнки, легированные йодом и переходными металлами – кобальтом и никелем. Выполнено тщательное исследование влияния материала подложки на морфологию и текстуру зёрен в плёнках. Исследовано влияние легирующих компонентов на кристаллическое состояние плёнки и её оптические и кинетические свойства. Получены плёнки с отличными оптическими характеристиками. Разработка новых эффективных материалов для оптоэлектроники и близких приложений является остро востребованной темой. Именно это определяет **актуальность работы** А.В. Поздина.

В работе использован широкий спектр экспериментальных методов аттестации материала плёнок. В их числе атомно-силовая и электронная сканирующая микроскопия, получение оптических спектров поглощения, измерения эффекта Холла и проводимости в широком температурном интервале, Рамановская спектроскопия и ИК-колебательная спектроскопия. Очень уместно использован рентгеноструктурный анализ. Для обработки результатов А.В. Поздин использовал современные подходы и современные программные пакеты такие как Gwyddion и FullProf Suite. Такой комплексный подход позволил получить новые интересные данные. Автор продемонстрировал свою широкую эрудицию и компетентность. Объём экспериментальной работы очень велик. Поэтому не буду останавливаться на всех полученных результатах, опишу только наиболее интересные. В числе наиболее интересных, на мой взгляд, результатов я бы назвал следующие.

1. Выполнено тщательное исследование рельефа подложки перед нанесением на неё плёнки PbS. Показана широчайшая возможность управления, морфологией поверхности подложки и продемонстрирована связь морфологии и текстуры плёнки с морфологией подложки.

2. Изучено влияние легирующих добавок на морфологию и текстуру плёнки, размер и форму кристаллитов.

3. Изучено влияние легирующих добавок на оптические свойства плёнок и показано, что при оптимальном уровне легирования плёнки показывают превосходные оптические характеристики.

4. Выполнено исследование кинетических свойств материала плёнок, позволяющее понять природу влияния легирующих добавок на дефектную структуру материала, изменение его электронной структуры.

Всё это обуславливает теоретическую и практическую значимость результатов работы А.В. Поздина, вносящих существенный вклад в понимание процесса кристаллизации, сегрегации примеси между раствором и кристаллом, влияния химического и фазового состава тонких плёнок на их физические свойства.

Достоверность результатов обусловлена широким спектром применяемых методов, и внутренней непротиворечивостью их результатов. Все данные согласуются между собой.

Диссертационная работа по содержанию и структуре соответствует научно-квалификационной работе на соискание учёной степени кандидата наук. Диссертация имеет классический формат и состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы, изложена на 170 страницах основного текста и библиографического списка, содержащего 242 литературных источника.

По тексту работы возникают некоторые вопросы и замечания:

1. Стр. 29. Формула 2.5. В неё входит величина поверхностного натяжения σ , принимаемая постоянной величиной « $\sigma = 1.0 \text{ Дж/м}^2 [101]$ ». Однако, поверхностное натяжение определяется при контакте сред. В данном случае это натяжение PbS в контакте с подложкой и раствором. То есть, контакт трёх сред. Подложки разные, растворы тоже, да ещё меняют свой состав в процессе осаждения, так что σ никак не может быть постоянной. Представляется, что она может играть важную роль в кинетических затруднениях при образовании зародышей по Френкелю-Конторовой.

2. Стр. 43-44. Игольчатые образования после травления могут изменить смачиваемость поверхности за счёт «эффекта лотоса». Что известно о величине краевого угла воды на поверхности всех упомянутых сульфидов металлов? К тому же важна не только высота игл, но и расстояние между ними. И нельзя ли связать разницу в шероховатости плёнки PbS и размер зерна со смачиваемостью подложки и, следовательно, адгезией зародыша кристалла к подложке, обеспечивающей его ориентацию?

3. Рис.2.8. видно, что в случаях д, ж, к и в меньшей степени е возникают крупные зёрна. В остальных случаях их нет. Почему?

4. Таблица 2.2. (стр.53) Сколько знаков имеет смысл в значении параметра решётки? Как его рассчитывали?

5. Таблицы 2.2 – 2.4. Чем текстурированность, обозначенная буквой T , отличается от содержания зёрен с заданной ориентацией? Численно эти величины не совпадают. Например, для Au/стекло $T_{200} = 50\%$, а содержание зёрен – 100%.

6. Стр. 59. Рассуждения о составе плёнки по данным EDX не внушают доверия. EDX завышает содержание тяжёлых элементов даже при наличии эталонов. При приведённых цифрах я бы посчитал плёнку стехиометрической. Причина увеличения параметра на 0,1 Å по сравнению с эталоном не установлена. Предположение об увеличении параметра из-за взаимодействия с подложкой выглядит полностью необоснованно. Часть подложек аморфны. Кроме того, изменение оси текстуры более эффективный путь релаксации напряжений.

7. Стр. 61. Связь коэффициента поглощения с размером кристаллов возможна, но представляется, что здесь размеры слишком велики для этого. В ссылке [131] эффект начинается с размера 125 Å. Это нижняя граница размера зерна в настоящей работе. Кроме того, подход был бы справедлив, если бы все зёрна были малы. Но здесь это только небольшая часть общего объёма плёнки.

8. Стр.64. Формула (2.16) не учитывает силу адгезии между плёнками. Это справедливо для толстых плёнок. В рассматриваемом же случае размер зерна вполне сопоставим с толщиной плёнки. Кроме того, полученные напряжения сами по себе ничего не говорят. Их надо сравнивать с напряжениями из-за деформаций, рассчитанных и приведённых в Таблицах 2.2 – 2.4. Или механическими характеристиками материала, например, пределом прочности PbS.

9. Стр. 66. Вывод 4. Судя по АСМ-фотографиям, поверхность подложек сильно изменена травлением. Поэтому здесь можно обсуждать только влияние подложки, травление которой проведено заданным способом. При других травлениях морфология может стать другой и всё изменится.

10. Стр 74-79. Рис. 3.2 – 3.5. Видно, что добавка йода приводит к наличию вторичной кристаллизации, когда кристаллы растут не на подложке, а на ранее образовавшихся кристаллах. Вероятно, это связано с замедлением скорости роста. Именно это – замедление скорости роста - приводит к изменению формы на более округлую. Вообще, было бы неплохо изучить – не будет ли уменьшение скорости роста безо всякого йода приводить к такой же морфологии.

11. Стр.83. Почему снижается содержание йода по мере роста плёнки?

12. Стр 86. Я бы заметил, что размер ОКР практически совпадает с размером зерна. При добавлении йода тоже. Поскольку из-за вторичной кристаллизации новые зёрна просто растут меньшего размера. И, кстати, для определения распределения зёрен по

ориентации хорошо подходит метод EBSD (обратной дифракции), реализованный на всех СЭМах. Непонятно, почему используются изображения во вторичных электронах, но не использован EBSD специально предназначенный для решения задач определения текстуры.

13. Стр. 88. Формула (3.2) справедлива для малоугловых границ. Но в настоящем случае, когда ОКР совпадает по размерам с размером зерна, границы между зёрнами нельзя рассматривать как малоугловые.

14. Стр. 95. Что такое вольтовая чувствительность, и почему она измеряется в вольтах?

15. Стр. 96. Как акцепторные вакансии свинца могут увеличивать концентрацию электронов?

16. Стр. 98. Рассуждения о комплексах меня не убеждают. Причиной тому резкое несовпадение изменения концентрации носителей и концентрации примеси. Содержание свинца превышает стехиометрию на проценты. Йода тоже введено проценты. А изменение концентрации носителей составляет 0,005 %. В каком виде йод входит в состав плёнки и каково влияние избытка свинца? Разница с изменением концентрации носителей минимум 3 порядка! Всё выглядит так, будто неконтролируемые примеси, наблюдаемые в ИК и комбинационных спектрах, играют определяющую роль.

17. Стр. 100. В формуле (3.9) пропущена постоянная Больцмана? Размерность энергии активации и температуры разная. Кроме того, это выражение не для сопротивления, а для проводимости.

18. Стр. 101. Из формул (3.10) – (3.11) следует, что температурная зависимость сопротивления даёт плотность состояний на уровне Ферми. Почему эта величина не приведена? Её изменение можно сравнить с уровнем легирования йодом!

19. Стр. 116. Таблица 4.1. Нет анализа на хлор. А ведь он может заместить йод.

20. Стр. 121. Рис.4.7. В предположении прямой щели её ширина изменяется очень сильно и немонотонно. Почему рассматривается вариант не прямозонного перехода?

21. Стр.122. Почему ширина щели связывается с концентрацией наночастиц? Разве края валентной зоны и зоны проводимости не формируются объёмным кристаллическим материалом? Конечно, если бы кроме наночастиц в образце других не было бы, подход был бы разумен. Но ведь это не так!!!

22. Стр. 123. Начинается обсуждение и сравнение $PbS(I, Co)$ с $PbS(Co)$. Про последний материал ничего не было сказано. Ни режима, ни морфологии, ни поглощения – ничего. Откуда он здесь всплыл? Из литературы? Но ссылки нет. Как, оказывается, богаты роялями здешние кусты!!! И уж заодно, что делают дырки в зоне проводимости? И каков механизм зависимости свойств плёнок от времени осаждения?

23. Стр 126. Рис.4.11. При таком неравномерном распределении зёрен, где наблюдаются светлые частицы, хорошо бы сделать картирование по элементам. А то закрадываются подозрения в возможной химической неоднородности.

24. Стр 128. Таблицы 4.3. и 4.4. Надо добавить точность. Без этого смысла в таблицах нету. Вообще, по моему опыту, приведённая вариация состава указывает на однородность химсостава плёнки. Обсуждать какие-то изменения нельзя в пределах экспериментальной точности. Вот если бы была карта элементов – тогда другое дело!

25. Стр.131. Модель кластеризации. А что можно сказать о составе таких кластеров? Насколько он одинаков? Или к плёнке подходят кластеры с разным составом? Тогда должны наблюдаться неоднородности. Не с ними ли и связан размер зерна и ОКР?

26. Стр. 137. Почему результаты масс-спектрального анализа отличаются от данных EDX на порядок? И почему все плёнки не были проанализированы масс-спектрами? Это же точнее и надёжнее!

27. Стр 149. Выводы. Получается, что главным достоинством плёнок PbS, легированных I, Co и/или Ni является их неоднородность, обеспечивающая высокие функциональные свойства. Однако, вещества, с которыми связывается неоднородность – I₂O₅, PbI₂ и пр. не очень-то стойки на воздухе. Как насчёт стабильности плёнок? И ещё. Обидно, что так и не удалось узнать, в каком виде входят примеси в решётку PbS и вообще, входят ли. Параметр решётки здесь не аргумент. Может идти реакция образования, скажем, PbI₂, изменяющая состав основной решётки, без вхождения примеси внутрь её.

Приведенные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку работы. Как видно, это те недостатки, которые являются продолжениями достоинств.

Диссертационное исследование А.В. Поздина выполнено на высоком теоретическом, экспериментальном и аналитическом уровне. В работе содержится решение задач, имеющих существенное теоретическое и практическое значение для развития физической химии кристаллизации из раствора. Представленные в работе результаты исследования достоверны, интерпретация результатов, выводы и заключения обоснованы. Полученные результаты обладают несомненной новизной и стимулируют дальнейшее развитие исследований в области выращивания из раствора тонких плёнок халькогенидов металлов и их легирования.

Работа получила хорошую апробацию, ее результаты доложены на 17 всероссийских и международных конференциях и семинарах. По теме диссертационной работы опубликованы 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, из которых 4 публикации

– в зарубежных изданиях, индексируемых базами Web of Science и Scopus, получен 1 патент.

Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия по следующим пунктам: п.4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования.», п.6 «Химические превращения, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах» и п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Таким образом, по своей актуальности, научному уровню, объему выполненных исследований, новизне результатов и их значимости для фундаментальной науки и практики диссертационная работа Поздина Андрея Владимировича «Пленки PbS, легированные йодом и переходными элементами (Co, Ni): синтез, состав, структура, свойства» отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Поздин Андрей Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент

Титов Александр Натанович



Титов А.Н.

04.12.2024

доктор физико-математических наук,

ФГБУН Институт физики металлов им. Н.М.Михеева

Уральского отделения Российской Академии наук,

620108, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 18,

главный научный сотрудник лаборатории электрических явлений,

тел.: +7(922) 141-61-53

e-mail: antitov@mail.ru

