

В диссертационный совет Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина»

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Вагановой Ирины Владимировны
«Пленки пересыщенных твёрдых растворов замещения Cd_xPb_{1-x}S: состав,
структура, свойства»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4 Физическая химия

1. Структура диссертационной работы, автореферат

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и библиографического списка, в котором содержатся ссылки на 201 литературный источник. В первой главе описаны объекты исследования. Во 2, 3, 4 и 5 главах представлены литературные и экспериментальные данные по теме исследования. Во второй главе приводятся данные изучения морфология плёнок и определения содержания в пленках химических элементов. В 3 главе представлены сведения о кристаллической структуре плёнок и её исследования методами спектроскопии комбинационного рассеяния. В 4 главе описывается критические условия фазообразования при химическом осаждении плёнок. В 5 главе – электрофизические и функциональные свойства плёнок. Большинство литературных источников опубликованы после 2000 года, в журналах, входящих в базы данных WoS и Scopus. Диссертация изложена на 175 страницах кегль 12. Содержание автореферата соответствуют содержанию диссертации. В автореферате представлено 12 публикаций автора, из которых 3 статьи в журнале «Бутлеровские сообщения», по одной статье в российских журналах "Прикладная химия", "Общая химия", тезисы конференций. По количеству публикаций работа отвечает требованиям ВАК.

2. Актуальность темы диссертации

Пленки твердых растворов Cd_xPb_{1-x}S с кубической структурой типа NaCl представляют интересный объект исследований для установления физико-химических закономерностей и практической значимости полученных

результатов. Пленки получают несложным способом осаждения из водных растворов тиомочевины. В пленках проявляется взаимосвязь между химическим составом плёнок, их электрофизическими и фотоэлектрическими характеристиками. Имеются предпосылки путём изменения условий получения плёнок варьировать их свойства. Пленки твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, рассматриваемые в работе, перспективны для применения в видимой (500-700 нм) и ближней инфракрасной (до 3100 нм) частях спектра в качестве преобразователей солнечной энергии, фотодетекторов, компонентов 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.

Для практического использования пленочных материалов $Cd_xPb_{1-x}S$ необходимы дополнительные фундаментальные исследования для установления следующих закономерностей: условия получения плёнок -состав плёнок равновесность состояния -функциональные свойства плёнок.

Диссертационная работа Ирины Владимировны Вагановой, в которой изучаются данные закономерности, является актуальной, представляющей интерес для науки и практики.

3. Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Проведенные автором диссертации исследования являются новыми.

Результаты исследований, изложенные после литературных данных во второй третьей, четвертой, пятой главах, являются новыми.

Во второй главе представлены результаты исследования характеристики пленок методами электронно- и атомно-силовой микроскопии. Определены размер и форма зерен, их поверхностные и объемные свойства, трансформация характеристик с изменением условий и реагентов. Получены концентрационные зависимости распределения основных элементов (Cd, Pb, S) по поверхности, так и в объеме с использованием локального энерго-дисперсионного элементного микроанализа (EDX) и Оже-спектроскопии.

В третьей главе приводятся данные исследования особенностей кристаллической структуры пересыщенных однофазных пленок $Cd_xPb_{1-x}S$, выполненные с применением современных компьютерных программ. Установлены такие нарушения идеальности структуры как микронапряжения,

дислокации, текстура. Определены концентрационные зависимости кадмия в составе твердого раствора, размер зерен, которые в целом хорошо согласуются с данными других методик. Уменьшение параметра элементарной ячейки плёнки согласуется с соотношением ионных радиусов свинца и кадмия и рассмотрена как причина сдвига частоты оптического фона в КР спектрах. Диссертантом установлены общие закономерности замещения свинца в кристаллической решетке PbS на кадмий от соотношения солей металлов в реакционной смеси и вида анионной в солях кадмия.

В четвертой главе диссертантом на основе теории диссипативной самоорганизации показана качественная перестройка системы. При достижении критических концентраций солей кадмия в растворе плёнка становится гетерофазной. Наряду с пересыщенным твердым раствором $Cd_xPb_{1-x}S$ и аморфной фазой сульфида кадмия образуется также гексагональный Cd_yS . Образование трехкомпонентной композиции доказано результатами исследований растровой электронной и атомно-силовой микроскопией, Оже и КР спектроскопией, EDX анализом и рентгеновской дифракцией.

В пятой главе обсуждаются результаты исследования оптических и функциональных свойств синтезированных пленок. Установлена взаимосвязь структурных и морфологических характеристик плёнок с их функциональными свойствами. Исследования функциональных свойств тонкопленочных соединений, свидетельствуют о перспективности их использования в ИК-детекторах, преобразователях солнечной энергетики, а также в качестве сенсорных элементов для определения токсичных газов в воздушной атмосфере.

В диссертации имеется краткое заключение, в котором обобщены результаты проведенных исследований.

Для полученных плёнок пересыщенных твёрдых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ установлена взаимосвязь между условиями получения, составом, структурой пленок их полупроводниковыми и функциональными свойствами.

Представленные в диссертационной работе результаты, проведённых исследований, заключение диссертации являются новыми.

4. Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций диссертации

Все сформулированные автором диссертации пункты научной новизны, теоретической и практической значимости, заключение по диссертации являются обоснованными.

Эксперимент выполнен на высоком научном уровне с использованием

высокотехнологичного современного оборудования и современных расчетных программ. Автором использованы вещества, имеющие квалификацию ос.ч. и хч.

Для достижения поставленных задач использовали комплекс современных теоретических и экспериментальных методов исследования. Синтез пленок выполняли по технологии химического осаждения из водных растворов, разработанной на кафедре физической и коллоидной химии УрФУ. Толщину пленок определяли с помощью интерференционного микроскопа. Морфологию и шероховатость поверхности пленок исследовали методами электронной и атомно-силовой микроскопии с использованием растрового электронного микроскопа MIRA 3 LMU и сканирующего зондового микроскопа NTEGRAL Prima. Элементный состав и распределение элементов по глубине устанавливали энергодисперсионным анализом и Оже-спектроскопией. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на спектрометре RENISHAW-1000 с длиной волны излучения 532 нм. Кристаллическую структуру исследовали при помощи рентгеноструктурного анализа, для уточнения структурных характеристик использовали метод полнопрофильного анализа Ритвелда. Измерение спектров диффузного отражения для расчета оптической ширины запрещенной зоны, выполняли на UV-спектрофотометре в диапазоне длин волн 1000-2500 нм. Исследование диффузного отражения проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR в диапазоне длин волн 200-2600 нм. Фотоэлектрические характеристики измеряли на установке K.54.410 при облучении фоточувствительных образцов ИК-излучением, источником которого являлось абсолютно черное тело (АЧТ), нагретое до температуры 573 К. Вольт-амперные характеристики регистрировали в диапазоне приложенного напряжения от -10 до 10 как в темноте, так и при освещенности 100 мВт/см² от симулятора солнечного излучения Zolix GLORIA-X500A, оборудованного лампой Osram XBO 500W/H OFR. Тип проводимости осажденных пленок определяли по знаку термо-ЭДС при создании градиента температур в области зондовых контактов.

В диссертации корректно проводятся все необходимые расчеты.

Экспериментальные результаты, представленные в диссертации, являются достоверными.

Полученные в диссертации результаты полностью согласуются с общепринятыми естественнонаучными законами и представлениями.

5. Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов

Результаты диссертационной работы в научном аспекте представляет собой

комплекс новых знаний по условиям получения пересыщенных твёрдых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, структурным характеристикам твердых растворов, характеристикам формирования слоев плёнки из зёрен, гипотезе формирования плёнок из кластеров, сформированных в растворе. Установлены условия самоорганизации системы с образованием нескольких фаз. Также впервые рассчитаны степень текстурирования, величины микродефектов, плотность дислокаций плёнок пересыщенных твёрдых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$. Содержание в плёнках кадмия, автором связано с изменением нуклеофильности анионов в ряду соединений $CdSO_4 \rightarrow Cd(NO_3)_2 \rightarrow Cd(CH_3COO)_2$. Выявлена нелинейная эволюция оптических и функциональных свойств пленок твёрдых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ от концентрации и природы анионной компоненты соли кадмия в реакционной смеси.

Безусловно, полученные научные результаты значимы для науки и позволяют заключить о состоявшемся научной новизне диссертации.

Сформулирована в диссертации научная новизна теоретическая и практическая значимости, обсуждение результатов в кратком заключении определяют необходимость направить результаты диссертации в следующие академические институты, университеты, научно-исследовательские институты, на промышленные предприятия:

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

Институт кристаллографии РАН,

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН,

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,

Институт химии твердое тела УрО РАН,

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского», г. Саратов

ФГБОУ ВО Национальный исследовательский университет «МЭИ», г.

Москва

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», г. Санкт-Петербург

Государственный научный центр Российской Федерации Акционерное общество «НПО «Орион», г. Москва

Акционерное общество "Научно-производственное объединение "Государственный институт прикладной оптики", г. Казань

Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений, г. Москва

Федеральное государственное унитарное предприятие «НИИ Физических проблем им. Ф.В. Лукина», г. Зеленоград

Акционерное общество "Московский завод Сапфир", г. Москва

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Акционерное общество "ЦНИИ "ЭЛЕКТРОН", г. Санкт-Петербург

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

Новые результаты, полученные диссертантом, безусловно, должны быть использованы в учебном процессе. По тематике диссертации следует разработать раздел дисциплины для магистерских программ. Рекомендуется по результатам диссертации издать учебное пособие. Новые знания, сформулированные в диссертации, будут использованы в дисциплине «Физико-химический анализ» магистерской программы «Физико-химический анализ природных технических систем в макро- и наносостояниях» ФГАОУ ВО "Тюменский государственный университет".

6. Замечания по содержанию и оформлению диссертации.

Имеются замечания по форме представления результатов в диссертации и к результатам фундаментальных исследований, хотя следует отметить, что «форма является составной частью содержания.»

1. Порядок изложения литературных и экспериментальных данных в диссертации не соответствует рекомендациям ВАК и требованиям ГОСТ 7.32-2017 «ОТЧЕТ О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ структура и правила оформления». В главах диссертации 2, 3, 4, 5 пришлось проводить «расследование» (в моем понимании), чтобы установить границу между литературными данными и результатами экспериментов, выполненных автором диссертации.

2. В целях и задачах диссертации ни разу не использовано сочетание "пересыщенные твёрдые растворы", имеющееся в названии.

3. Замечания по пунктам научной новизны. Пункт 1. "нелинейная зависимость" слишком общее понятие, не указан вид полинома для экспериментальной зависимости. Пункт 2. не представлена сущность самого механизма формирования плёнок. Пункт 3. Не указаны условия, в которых формируется многофазность плёнок.

4. В диссертации имеется грубые промахи, например: твердые растворы в системе PbS – CdS обозначены формулой CdPbS. Данное написание не соответствует правилам составления химических формул UPAC. Названия разделов главы 4 претендует на название монографий, например 4.1. Структурные исследования, 4.4 Оже-спектроскопия, 4.5 Рамановская спектроскопия и не совсем соответствуют изложенному содержанию разделов главы 4..

5. В предложенном механизме формирования плёнки твёрдых растворов сульфидов свинца кадмия из кластеров металлов образовавшихся в растворе нет прямых доказательств существования кластеров сульфидов свинца и кадмия в растворе.

6. В диссертации отсутствуют сведения о том, каким образом был установлен параметр элементарной ячейки кубического CdS. Если кубический CdS реально существует, то почему эта фаза не указана на диаграмме состояния системы PbS-CdS.

7. При расчете концентрации дислокаций в пленке проводился по формуле на основе уширения дифракционных максимумов отражения. На ширину дифракционных максимумов влияют несколько факторов в том числе и размер частиц анализируемого поликристалла. Также не совсем понятно какая ширина дифракционного максимума была взята за базовую и какой концентрации дислокации данная ширина соответствовала. Не уточнены виды дислокаций (винтовая, краевая).

Указанные замечания в основном касаются представления экспериментальных данных, расчётов, выполненных по данным эксперимента, их обсуждения. Замечания незначительно затрагивают фундаментальные экспериментальные результаты, научную новизну, диссертации.

7. Заключение по диссертации

Диссертация Вагановой Ирины Владимировны на тему «Пленки пересыщенных твёрдых растворов замещения Cd_xPb_{1-x}S: состав, структура, свойства» представляет собой завершенное научное исследование на актуальную тему. В диссертации изложены новые научные, теоретические, практические результаты по установленным взаимосвязям между условиями получения, составом, структурой, полупроводниками и функциональными свойствами пересыщенных твёрдых растворов замещения Cd_xPb_{1-x}S. Научная новизна, теоретическая и практическая значимость, заключение диссертации обоснованы и сформулированы по результатам обобщения экспериментов.

Результаты диссертационной работы представлены на международных и

российских конференциях, а также опубликованы в ведущих российских журналах. В статьях представлены новые результаты исследований, которые в дальнейшем размещены в диссертации. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Вагановой Ирины Владимировны, 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, Ваганова Ирина Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Андреев Олег Валерьевич

Доктор химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Профессор

Заведующий кафедрой неорганической
и физической химии

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования

«Тюменский государственный университет»

625003, Тюменская область, г. Тюмень, ул. Володарского, 6

тел.: +7(3452)-59-74-00

E-mail: o.v.andreev@utmn.ru

06.05.2022

О.В.Андреев

Подпись заведующего кафедрой
неорганической и физической химии
доктора химических наук, профессора

О.В. Андреева удостоверяю: Ученый
секретарь Федерального государственного
автономного образовательного учреждения
высшего образования «Тюменский



Э.М. Лимонова