

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Вагановой Ирины Владимировны

### Пленки пересыщенных твердых 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

В настоящее время все более востребованными материалами в различных областях промышленности (солнечной энергетики, полупроводники, фотодетекторы, инфракрасные датчики и переключатели и пр.) становятся тонкие пленки с минимальной массой, но с характеристиками, превышающими по своим качествам объемные образцы. Именно к таким востребованным материалам относятся пленки твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , отлично зарекомендовавшие себя в области видимой (500-700 нм) и ближней инфракрасной (до 3100 нм) части спектра. За счет варьирования условий синтеза и изменения состава добиваются в них уникального сочетания электрофизических и фотоэлектрических параметров, требуемых для конкретных устройств. Такого сочетания добиваются на модельных образцах в ходе предварительного исследования. Традиционными способами, например, молекулярно-лучевой эпитаксией, различными высокотемпературными и вакуумными методами получение достаточно дорого. Именно поэтому перспективным методом получения пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  является метод химического осаждения из водных сред, который принципиально облегчит получение тонкопленочных материалов солнечной энергетики и одновременно может значительно снизить стоимость получения энергии. Следует отметить, что в литературе недостаточно данных по получению пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  осаждением из водных растворов, отсутствуют данные по кинетике их осаждения, структуре и свойствам. Поэтому диссертационная работа Ирины Владимировны Вагановой, цель которой выявить разного рода факторы при синтезе методом химического осаждения из водных сред тонких пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  (концентрацию и тип аниона, состав, природу подложки, температуру, время осаждения и пр.) и выявлению их корреляций с электрофизическими и функциональными свойствами, является крайне **актуальной** и весьма интересной.

**Научная новизна.** Полученные в диссертационной работе И.В. Вагановой результаты являются новыми и оригинальными.

1. Впервые получены **наряду** с однофазными пересыщенными твердыми растворами замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  при использовании различных солей кадмия (ацетат, нитрат и

сульфат кадмия) при осаждении на разного типа подложки (кварцевое стекло, ситалл) трехфазные композиции ТРЗ  $Cd_xPb_{1-x}S$ , аморфного и гексагонального  $Cd_{1-\delta}S$  типа В4 (пр. гр.  $R\bar{6}_3mc$ ).

2. Впервые при исследовании пленок ТРЗ  $Cd_xPb_{1-x}S$  использованы современные компьютерные программы полнопрофильного анализа Ритвелда для обработки рентгеновских спектров. Получен полный набор структурных характеристик пленок (тип и параметры решетки, размер и ориентация зерен, направления и величины микронапряжений, состав). Выявлено впервые возникновение дислокационной структуры в объеме пленки и рассчитаны плотности дислокаций с применением модифицированного уравнения Уильямсона-Холла.

3. Комплексными исследованиями, включающими растровую электронную микроскопию и метод атомно-силовой микроскопии, подтверждены структурные особенности пленок, морфология поверхности и ее трансформация, выявлена масштабная иерархия зерен. С использованием компьютерных программ обработаны микрофотографии, выполнена количественная оценка параметров микрорельефа и фрактальной размерности, предложен механизм формирования слоев - механизм агрегации кластер - частица (Diffusion Limited Aggregation – DLA).

4. Выявлено немонотонное изменение структурных параметров и трансформация морфологии слоев  $Cd_xPb_{1-x}S$  с ростом концентрации солей кадмия в реакционной ванне.

5. С использованием энергодисперсионного анализа (EDX), Оже спектроскопии и Рамановских спектров изучен состав пленки, в том числе по глубине. Установлено последовательное уменьшение содержания кадмия в составе твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  при использовании его различных солей в ряду  $CdSO_4 \rightarrow Cd(NO_3)_2 \rightarrow Cd(CH_3COO)_2$ , связанное с различной нуклеофильностью их анионной компоненты.

6. Изучены оптические и функциональные свойства пленок. Проведенные исследования позволили Ирине Владимировне сделать вывод о нелинейной эволюции оптических и функциональных свойств пленок твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  от концентрации и природы анионной компоненты соли кадмия в реакционной смеси, а также выявить корреляцию “условия получения - состав – структура – свойства”.

Диссертационная работа Ирины Владимировны Вагановой представляет собой завершенное научное исследование, изложенное на 175 страницах машинописного текста, иллюстрированное 79 рисунками и 15 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 201 ссылку на результаты исследований, опубликованных в зарубежных и российских научных изданиях. Работа состоит из введения, пяти 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.

**В первой главе** дано описание набора химических реактивов и материалов для синтеза полупроводниковых пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Описана последовательность предварительных действий при подготовке подложек, реактор в котором происходит синтез. Представлены условия эксперимента – температура, время и порядок действий.

Также перечислены экспериментальное оборудование и приборы, методики исследования и краткие параметры используемого.

**Во второй главе**, посвященной исследованию морфологии полученных пленок, представлен литературный обзор имеющихся данных. Далее описаны проведенные исследования морфологии поверхности синтезированных пленок методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, такие как размер и форма зерен, их поверхностные и объемные свойства по мере изменения состава и концентраций растворов. Наглядно продемонстрированы изменения формы зерен от тетраэдров в хорошо ограниченные октаэдры при осаждении на кварцевое стекло и ситалл. Найдено распределение основных элементов (Cd, Pb, S) как на поверхности, так и внутри зерен с использованием локального энерго-дисперсионного элементного микроанализа (EDX) и Оже-спектроскопии. Показано, что изменения параметров имеют куполообразную форму с максимумом при концентрации соли кадмия в районе 0.4-0.06 моль/л.

**Третья глава** состоит из подробного описания особенностей кристаллической структуры однофазных пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  с помощью рентгеновской дифракции. Следует отметить применение наиболее информативного полнопрофильного метода Ритвелда при описании экспериментальных спектров пленок, что пока редко встречается в изучении именно пленок, хотя уже доказано, что позволяет получить более надежно широкий спектр параметров по сравнению с традиционными. Именно поэтому в этой главе отражены такие нарушения идеальности структуры как микронапряжения, дислокации или текстура, которые не отражались в литературе при изучении пленок методом рентгеновской дифракции. В главе подробно описана методика такого анализа и приведены уточненные характеристики и их изменение с варьированием условий синтеза,

т.е. состава пленок, размеров областей когерентного рассеяния, ориентации зерен. Данные рентгеновской дифракции в целом хорошо согласуются с данными других методов. Дополнительно в главе приведены данные Рамановской спектроскопии, подтверждающие образование твердых растворов в системе PbS - CdS.

**В четвертой главе** приведен небольшой обзор публикаций по химическому осаждению слоев  $Cd_xPb_{1-x}S$ , свидетельствующий о невозможности получения неограниченных твердых растворов замещения в системе CdS-PbS, но без объяснения причин. Исследуя структурные характеристики пленок в системе CdS-PbS, полученных химическим осаждением из реакционных смесей с содержанием от 0.01 до 0.08 моль/л солей кадмия  $CdAn_n$  ( $An - CH_3COO^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$ ), диссертантом установлен нелинейный характер изменения содержания кадмия в твердых растворах. При достижении 0.08 моль/л  $CdAn_n$  в реакционной смеси создается некое предкритическое состояние. Это согласуется с теорией диссипативной самоорганизации и поведения системы в критической точке (точке бифуркации) в сильно неравновесном состоянии, для которой показана возможность создания методом химического осаждения гетерофазных состояний. Действительно показано, что при концентрации 0.10 моль/л  $CdAn_n$  в система реализуется формирование трехфазного состояния, включающего две кристаллические фазы  $Cd_xPb_{1-x}S$  и гексагональный CdS, а также аморфную фазу сульфида кадмия. Возможность этого доказана результатами исследований РЭМ и АСМ, Оже и Рамановской спектроскопией, EDX анализом и рентгеновской дифракцией.

**В пятой главе** показана востребованность исследуемых пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , как материалов, благодаря их уникальным свойствам и потенциальной возможности варьирования оптических свойств тонких пленок на основе сульфидов свинца и кадмия. В главе подробно описаны оптические свойства пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , приведены результаты исследования и обсуждения фотоэлектрических и сенсорных свойств синтезированных пленок.

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

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

При выполнении работы Ириной Владимировной был использован большой комплекс взаимодополняющих современных физико-химического анализа, компьютерного моделирования, а также подход, базирующийся на корреляции экспериментальных данных. Это позволило И.В. Вагановой 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) Почему при использовании методов «мягкой химии» вероятность образования твердых растворов замещения в системе PbS-CdS с более широким диапазоном составов увеличивается по сравнению с равновесной фазовой диаграммой?
- 2) Почему при увеличении концентрации кадмия в реакционном растворе его содержание в пленках CdPbS уменьшается?
- 3) Согласно рис. 2.4, размер зерен, формирующих пленки CdPbS на поверхности ситалла, практически не зависит от концентрации кадмия. Однако согласно табл. 3.1 размер кристаллитов (размер областей когерентного рассеяния) увеличивается с ростом концентрации кадмия в реакционном растворе. Почему?
- 4) Состав пленок  $Cd_{1-x}Pb_xS$  определен количественным анализом соответствующих рентгенограмм. Насколько выполненные расчеты достоверны? Какова погрешность определения? Как проводились расчеты?
- 5) Рис.3.7, почему меняется преимущественная ориентация зерен  $Cd_{1-x}Pb_xS$  с увеличением концентрации нитрата кадмия в реакционном растворе?
- 6) Рис. 3.23, КР-спектр пленки состава  $Cd_{0.078}Pb_{0.922}S$  практически совпадает с PbS. Тогда как на КР-спектрах других составов пленок ( $Cd_{0.056}Pb_{0.944}S$  и  $Cd_{0.090}Pb_{0.910}S$ ) отчетливо проявляются полосы индивидуальных фаз и CdS, и PbS. Почему наблюдается такое различие в КР-спектрах для пленок непрерывного твердого раствора замещения?

Приведенные вопросы носят скорее уточняющий характер и ни в коей мере не снижают общего хорошего впечатления от работы И.В. Вагановой. Диссертация написана хорошим литературным языком и аккуратно оформлена. Диссертационная работа И.В. Вагановой 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 Вагановой Ирины Владимировны «Пленки пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ : 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, Ваганова Ирина Владимировна, 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  
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91  
тел.: +7(343)-362-30-09  
E-mail: gszakharova@mail.ru  
Захарова Галина Степановна

11.05.2022

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

Ученый секретарь

Института химии твердого  
тела УрО РАН, к.ф.н. Е.А. Богданова



Е.А. Богданова