

ОТЗЫВ
Официального оппонента на диссертационную работу
Вагановой Ирины Владимировны
«Плёнки пересыщенных твёрдых растворов замещения Cd_xPb_{1-x}S: состав, структура, свойства»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа И.В.Вагановой посвящена синтезу и исследованию свойств плёнок пересыщенных твёрдых растворов в системе CdS-PbS, полученных совместным осаждением из водных растворов. Интерес к соединениям, образующимся в халькогенидных системах, в последнее время сильно возрос, поскольку в этой группе соединений были обнаружены фазы, обладающие полупроводниковыми, электрооптическими свойствами и высокой фоточувствительностью, которые могут найти применение в опто- и микроэлектронике, солнечной энергетике, сенсорике. Так, твёрдые растворы Cd_xPb_{1-x}S обладают уникальным сочетанием фотоэлектрических и электрофизических свойств, аномально высокой фоточувствительностью и радиационной стойкостью, что позволяет рассматривать их в качестве материалов с широкими потенциальными возможностями практического применения в солнечных батареях, инфракрасных детекторах, приборах температурного и экологического контроля, в устройствах специального назначения, а также при создании полупроводниковых гетероструктур. Привлекательным является также то обстоятельство, что тонкие плёнки твёрдых растворов Cd_xPb_{1-x}S могут быть получены химическим осаждением из водных растворов солей при комнатной температуре, что не требует сложного оборудования.

Несмотря на большое число работ, посвящённых химическому осаждению и исследованию свойств плёнок твёрдых растворов Cd_xPb_{1-x}S, имеющиеся в литературе данные носят фрагментарный характер и зачастую противоречивы. Поэтому систематическое исследование факторов, влияющих на морфологию, структуру, элементный и фазовый состав осаждённых плёнок и в конечном итоге определяющих их полупроводниковые, электрофизические и функциональные свойства представляются **весьма актуальными**. Актуальность работы подтверждается также поддержкой её грантами РФФИ № 18-29-11051 и № 20-48-660041 р_а.

Целью диссертационной работы являлось получение пленок твердых растворов Cd_xPb_{1-x}S химическим осаждением из водных растворов и комплексное исследование их кристаллической структуры, элементного и фазового состава, морфологии, электрофизических и сенсорных свойств. Автором проведён критический анализ имеющихся литературных данных, что позволило чётко сформулировать исходные данные для работы: определить оптимальные комплексообразующие агенты для свинца и кадмия (аммиачно-цитратная реакционная смесь) и выбрать в качестве источника кадмия его кислородные соли, которым до настоящего времени должного внимания не уделялось. Следует отметить тщательность подготовки поверхности подложек и проведения синтеза: стандартизация температуры, соблюдение строгого порядка слияния растворов, что требовалось для получения воспроизводимых результатов.

Проведённые автором исследования имеют большое **практическое значение** для конкретных областей применения, поскольку они направлены на выявление общих закономерностей замещения свинца в кристаллической решётке PbS на кадмий при образовании твёрдого раствора, и в конечном итоге на разработку условий целенаправленного осаждения пересыщенных твёрдых растворов замещения Cd_xPb_{1-x}S с требуемыми свойствами. Кроме того, полученные автором экспериментальные результаты

имеют **фундаментальный материаловедческий характер**, поскольку являются физико-химической основой получения высокофункциональных пленок в системе CdS-PbS, позволяют сделать заключение о механизме формирования твёрдых растворов при совместном осаждении сульфидов свинца и кадмия и имеют конечной целью выработку корреляции синтез – состав – структура – свойство.

Диссертация изложена на 175 страницах, содержит 79 рисунков и 15 таблиц, состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, последний насчитывает 201 источник.

В процессе выполнения работы автором получен большой объём экспериментальных данных: исследовано влияние анионной компоненты солей кадмия и концентрации исходных растворов на толщину, элементный состав и свойства образующихся плёнок; подробно изучены структурно-морфологические характеристики плёнок, влияние на их свойства материала подложки; построены профили концентрационного распределения химических элементов и выявлено их неравномерное распределение, как по поверхности, так и по глубине слоев (до ~30 нм), зависящее от концентрации и природы аниона соли кадмия; сделан вывод о преимущественном формировании пленок по механизму агрегации кластер-частица; проведена оценка полупроводниковых и функциональных свойств синтезированных плёнок, важных для их реализации в практических устройствах (оптическая ширина запрещенной зоны, вольт-вattная чувствительность, диапазон спектральной чувствительности). Выявлена корреляция между структурно-морфологическими и функциональными свойствами тонкопленочных слоев Cd_xPb_{1-x}S. Установлена поверхностная чувствительность пленок пересыщенных твердых растворов замещения Cd_xPb_{1-x}S к присутствию диоксида азота NO₂ в атмосферном воздухе, в связи с чем, они могут быть рекомендованы в качестве материалов для создания газоанализаторов и приборов экологического контроля.

В работе использованы современные эффективные методы исследования, такие как электронная сканирующая и полуконтактная атомно-силовая микроскопия, Оже-электронная, Рамановская и ИК спектроскопия, энергодисперсионный анализ, рентгеновская дифракция с использованием пакета программ PDXL и метода полнопрофильного анализа Ритвельда, кроме того, исследованы фотоэлектрические и вольтамперные характеристики плёнок, их газочувствительные свойства. Все экспериментальные методики применяются автором корректно, результаты, полученные разными методами, качественно совпадают, количественные отличия имеют место, но они, как правило, невелики. Совпадение данных, полученных разными методами, подтверждает **достоверность** полученных результатов.

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

- Установлено немонотонное изменение морфологических и структурных характеристик тонкопленочных слоев CdPbS с увеличением содержания соли кадмия в реакционной ванне;
- Выявлена масштабная иерархия зерен в пленках CdPbS и проведена количественная оценка параметров микрорельефа поверхности и ее фрактальной размерности, что позволило сделать вывод о преимущественном формировании слоев по механизму агрегации кластер- частица;
- Впервые комплексными исследованиями доказано образование как однофазных пересыщенных твердых растворов замещения Cd_xPb_{1-x}S в структуре *B1* (пр. гр. Fm m3), так и в результате самоорганизации системы формирование при определенных условиях

двух- трехфазных композиций, содержащих кристаллические фазы твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$, аморфного и гексагонального $Cd_{1-\delta}S$ типа *B4* (пр. гр. *P63mc*);

• С использованием полнопрофильного анализа рентгенограмм и модифицированного уравнения Уильямсона-Холла впервые рассчитан комплекс структурных характеристик (постоянная кристаллической решетки, степень текстурированности, величина микродеформаций, плотность дислокаций) пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, полученных химическим осаждением при использовании ацетата, сульфата, нитрата кадмия;

• 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;

• Впервые выявлена нелинейная эволюция оптических и функциональных свойств пленок твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ от концентрации и природы анионной компоненты соли кадмия в реакционной смеси.

Материалы диссертации достаточно полно отражены в научных публикациях: 20 работ, в том числе 12 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, из них 8 статей размещены в базе данных Scopus и Web of Science; 8 тезисов докладов и статей в трудах региональных, Всероссийских и Международных конференций. Автореферат диссертации соответствует её содержанию.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В перечне использованных реагентов (с. 10) имеются повторы, например: «...водный раствор аммиака» и «гидроксид аммония», «... цитрат натрия» и «натрий лимоннокислый...», не у всех реагентов указана квалификация;
2. При описании диапазона приложенного напряжения («...от -10 до 10...» с.7, 3 строка снизу) не указана размерность;
3. В подписи к рис.3.5 указано «зависимость ширины эталонного образца...» вместо «зависимость ширины рефлекса эталонного образца...»)
4. Автором получены пленки пересыщенных твёрдых растворов, в которых концентрация растворённого вещества значительно превышает значения, указанные в равновесной фазовой диаграмме. Означает ли это, что полученные пленки являются метастабильными? Исследовалась ли их стабильность во времени или при повышении температуры?
5. Что означает «эмпирический размер катионов Cd^{2+} ...» (стр.66) ?
6. На с.66 приведены радиусы ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} без указания координационных чисел. Какой шкалой ионных радиусов пользовался автор и почему?
7. Какова по оценке автора точность определения содержания кадмия в пленке твёрдого раствора с использованием правила Вегарда?

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы И.В.Вагановой. Диссидентом выполнено объёмное систематическое исследование, новизна и достоверность полученного материала не вызывает сомнений. В диссертации изложены новые, научно обоснованные результаты по

получению и исследованию новых функциональных материалов для оптоэлектронных устройств и химических сенсоров, имеющие существенное значение для развития физической химии полупроводников, таким образом, рецензируемая работа полностью удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней в УрФУ», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а по актуальности, новизне, достоверности, объёму выполненной экспериментальной работы, глубине проработки и научной значимости полученных результатов соответствует научной специальности 1.4.4. Физическая химия. Считаю, автор работы, Ваганова Ирина Владимировна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент
Шехтман Георгий Шаевич

Шехтман Г.Ш.

доктор химических наук,
ФГБУН Институт высокотемпературной
электрохимии Уральского отделения
Российской Академии наук,
620990, Российская Федерация,
г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20,
ведущий научный сотрудник
лаборатории химических источников тока,
тел.: (343)3623537
e-mail: shekhtman@ihc.uran.ru

27 апреля 2022 года

Подлинность подписи Г.Ш.Шехтмана удостоверяю
Учёный секретарь ИВТЭ УрО РАН
кандидат химических наук



А.О. Кодинцева