

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по интеграции образования,
науки и производства

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет», профессор, д.т.н.

И.А. Абдуллин

29 октября 2015 года

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВПО
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
о диссертационной работе Форостяной Натальи Александровны
«Физико-химические закономерности получения твёрдых растворов
в системе CdS – PbS путем ионообменной трансформации»,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Диссертационная работа Форостяной Натальи Александровны посвящена установлению физико-химических закономерностей синтеза пленок твёрдых растворов CdS – PbS, полученных путем ионообменной трансформации при контакте тонкопленочного сульфида кадмия с водными растворами соли свинца(II), а также исследованию взаимосвязи между условиями синтеза, составом, кристаллической структурой, морфологией поверхности и физическими свойствами получаемого материала.

Диссертация изложена на 196 страницах, включает 59 рисунков и 17 таблиц. Работа состоит из введения, пяти глав с выводами, общих выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 260 наименований.

Актуальность темы диссертации

Актуальность данного исследования обусловлена перспективами применения тонких пленок твердых растворов сульфидов металлов в опто- и нанoeлектронике, благодаря возможности варьирования функциональных свойств полупроводникового материала от широкозонного сульфида кадмия (2.4 эВ) до узкозонного сульфида свинца (0.41 эВ), а также возможности изменения диапазона спектральной чувствительности в видимой и ближней ИК-области спектра. Физические методы синтеза тонких пленок требуют сложной технологической аппаратуры, дороги и не всегда обеспечивают получение требуемых свойств. Низкотемпературный гидрохимический синтез путем соосаждения PbS и CdS не обеспечивает получения твердых растворов с концентрацией замещающего компонента со стороны PbS более 16 мол. %, а со стороны CdS – 1 мол. %. В этой связи актуально развитие новой перспективной разновидности гидрохимического синтеза – метода ионообменной трансформации исходной пленки путем ее выдерживания в комплексном водном растворе металла-заместителя, использование которой было предложено в работе для получения высокообогащенных твердых растворов замещения в системе CdS – PbS. Результаты исследований соответствуют Приоритетным направлениям науки, технологий и техники в Российской Федерации и вносят вклад в развитие современной физической химии.

Основное содержание работы

Во введении обсуждена актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, продемонстрирована научная новизна и раскрыта практическая значимость результатов, указаны основные положения работы, выносимые на защиту, и приведены результаты ее апробации.

В первой главе «Синтез твердых растворов в системе CdS – PbS. Ионный обмен как метод получения гетерогенных структур (литературный обзор)» представлены имеющиеся литературные данные по влиянию условий синтеза на структуру, состав, и, как следствие, функциональные свойства и области применения тонкопленочных твердых растворов замещения системы CdS – PbS, полученных физическими и химическими методами. Также отмечены недостатки высокотемпературных методов синтеза и показана перспективность метода ионообменной трансформации для получения твердых растворов замещения.

Вторая глава «Исходные материалы, объекты исследования и экспериментальные методики» представляет собой описание экспериментальной части работы, выполненной на высоком уровне. Достоверность результатов не вызывает сомнений благодаря использованию современных физико-химических методов исследования и теоретическим описаниям экспериментальных данных, причем, имеет место хорошее совпадение экспериментальных и теоретических кривых ионного обмена при контакте фаз тонкая пленка – раствор соли металла.

В третьей главе «Оценка влияния лигандного фона на состав, структуру и морфологию пленок CdS» проводится сравнительная оценка химического состава тонких пленок CdS, полученных из реакционных смесей с различным лигандным фоном (цитрат-ионы, этилендиамин, аммиак, смесь цитрат-ионов и аммиака), с целью выбора оптимальных условий синтеза пленок. В главе представлены результаты термодинамического расчета, а также аттестационных методик исследования состава, структуры и морфологии полученных образцов. В итоге было установлено, что наиболее перспективными для получения высоких концентраций свинца в пленках являются слои сульфида кадмия, осажденные из цитратно-аммиачной реакционной смеси. Данный выбор определяется тем, что эти исходные пленки имеют максимальную межфазную поверхность в процессе ионного обмена ($S_{\text{обм}} = 154.4 \pm 0.2 \text{ м}^2/\text{г}$).

В четвертой главе «Синтез твердых растворов замещения в системе CdS – PbS путем ионообменной трансформации пленки CdS в водном растворе соли свинца» всесторонне исследуются образцы модифицированных в растворе $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ тонких пленок сульфида кадмия. Для выбора условий ионообменной трансформации предложено использовать предварительную оценку возможности получения гетерофазных слоев, а также твердых растворов замещения в системе CdS – PbS с термодинамической точки зрения, результаты которой также приведены в этой главе.

Следует отметить, что по результатам исследований обнаружена фазовая неоднородность полученных образцов по толщине. Пленки содержат в своем составе твердые растворы как на основе PbS, так и на основе кристаллической решетки CdS, градиентно изменяющиеся по содержанию замещающего компонента в слое. Максимально достигнутый уровень замещения свинца на кадмий в кристаллической решетке сульфида свинца составил 31.1 ± 0.3 мол. % на поверхности пленки и 10.8 ± 0.1 мол. % в ее объеме при выдержке пленки CdS в растворе $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в течение 540 минут при температуре 368 К. В работе определена величина эффективного коэффициента диффузии свинца в пленках CdS,

значение которой при этом составило $(3.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-15}$ см²/с по данным РФЭС и $(0.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-15}$ см²/с по результатам обработки кинетических кривых накопления свинца в базовой матрице.

Пятая глава «Состав, структура и морфология нанопорошков CdS, модифицированных в водном растворе соли свинца» посвящена рассмотрению результатов исследования фазового состава и кристаллической структуры свежесозданных и отожженных в атмосфере аргона порошков CdS, а также модифицированных путем выдержки в водно-аммиачном растворе цитратного комплекса свинца. Кроме того, представлены данные анализа токовых спектров, с помощью которого изучена стабильность первичных структурных образований сульфида кадмия в виде кластерных систем, а также проведена оценка термической устойчивости нанопорошковых композиций.

В целом представленный материал достаточно полно отражает содержание большой и завершенной научно-исследовательской работы, выполненной на высоком научном уровне. Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современных физико-химических методов исследований: рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, КР спектроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофлуоресцентного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дифференциально-термического и термогравиметрического анализов, оптической спектроскопии, выполненных на высоком научно-техническом уровне.

Наиболее существенные научные результаты диссертации.

Новизна работы заключается в том, что в ней впервые продемонстрирована возможность синтеза плёнок твердых растворов замещения системы CdS – PbS с кубической структурой NaCl (*B1*) и максимальным содержанием замещающего компонента до 31.1 ± 0.3 мол.% при температурах 293 – 368 К методом ионообменной трансформации исходной тонкой пленки сульфида кадмия выдерживанием ее в водном растворе ацетата свинца. В работе определена величина эффективного коэффициента диффузии свинца в пленках CdS, составившая при 368 К $(3.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-15}$ см²/с по данным РФЭС и $(0.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-15}$ см²/с по результатам обработки кинетических кривых накопления свинца в базовой матрице, что может быть использовано в качестве справочных величин. Использование сульфида кадмия в виде нанопорошка в качестве исходного материала для ионообменной трансформации в водно-аммиачном растворе цитратного комплекса свинца позволило синтезировать твердые растворы замещения Cd_{1-x}Pb_xS со структурой *B3*, содержащие до 14.6 ± 0.1 мол. % сульфида свинца. Проведено всестороннее исследование структуры, состава и морфологии образцов.

Следует отметить комплексный подход к исследованию процесса, протекающего на границе фаз «тонкая пленка CdS – комплексный раствор соли свинца» и в объеме тонкопленочного слоя. В работе проведен анализ влияния на интенсивность ионного обмена состава, структуры, морфологии пленок и порошков исходной фазы сульфида кадмия, полученных из реакционных смесей, содержащих различные по силе лиганды (цитрат-ионы, аммиак, этилендиамин, а также смесь цитрат-ионов с аммиаком), а также заданных условий ионообменной трансформации.

Практическое значение результатов с указанием конкретных путей их использования.

1. Приведенная в работе методика расчета областей образования сульфида кадмия в реакционных системах, содержащих различные по силе и природе реагенты, позволяет учитывать комплексообразование ионов металлов с данными реагентами, а также величину пересыщенности реакционной системы по сульфиду металла. Пересыщенность раствора оказывает влияние на скорость формирования, форму и размер зародышей твердой фазы. Таким образом, имеется возможность контролировать структурно-морфологические особенности синтезируемого материала CdS как в виде пленки, так и в нанопорошковом состоянии.

2. Определен эффективный коэффициент диффузии свинца в химически осажденной пленке CdS при ее контакте с водным раствором ацетата свинца, который имеет справочный характер.

3. Установлена термическая устойчивость модифицированных в водном растворе соли свинца пленок и нанопорошков CdS, которая учитывается при их использовании в приборах опто- и нанoeлектроники, работающих в условиях повышенных температур.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты диссертационной работы могут быть использованы для направленного синтеза твердых растворов CdS – PbS широкого диапазона составов, применяющихся в качестве датчиков видимой и ближней ИК области спектра, а также в учебных курсах при подготовке специалистов в области тонкопленочного синтеза в УрФУ, КНИТУ, СпБГЭТУ «ЛЭТИ», МГУ.

Общие замечания по диссертационной работе

По диссертации имеются следующие замечания и вопросы:

1. Имеются небольшое количество грамматических и фонетических погрешностей, не влияющих на общее хорошее впечатление при прочтении работы.
2. Константы равновесий представлены как константы нестойкости (с. 51), что в настоящее время редко употребляется.
3. Расчет областей образования сульфида кадмия проведен несколько упрощенно (с. 52 - 57).
4. В работе индекс D использован как коэффициент диффузии в уравнениях Фика, так и как параметр фрактальности. В твердых фазах и в случаях, когда имеется контакт фаз твердое тело – раствор желательнее вместо коэффициента диффузии D использовать коэффициент диффузии W [с^{-1}]. В чем их существенные отличия?

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации.

Заключение

Диссертационная работа Н.А. Форостяной является новаторской по способу получения пленок смешанного состава конверсией исходных пленок за счет ионного обмена по сравнению с известными методами синтеза тонких пленок халькогенидов металлов как сливание реагентов с получением реакционного раствора, сливание реагентов тонким слоем, пульверизация реагентов на подложку.

Диссертация Н.А. Форостяной является законченной научно-квалификационной работой, соответствует требованиям положения п.9 о порядке присуждения ученых степеней ВАК РФ, содержит решение задачи в области формирования пленочных твердых растворов системы CdS – PbS с широким диапазоном составов как на основе сульфида свинца, так и на основе сульфида кадмия. Содержание работы в полной мере отражено в опубликованных работах, среди которых 7 статей в журналах, рекомендуемых ВАК. Результаты работы неоднократно докладывались на конференциях разного уровня, включая международные. Автореферат диссертации полностью отражает основное содержание диссертационной работы и дает полное представление о новизне и значимости полученных результатов.

Автор работы, Форостяная Наталья Александровна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертация Форостяной Н.А. и отзыв на нее обсуждены и одобрены на заседании кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» 29 октября 2015 г., протокол № 2.

Заведующий кафедрой
аналитической химии, сертификации
и менеджмента качества,
д.х.н., профессор

Начальник лаборатории спектральных
методов анализа ЦКП КНИТУ,
д.х.н., профессор

Ученый секретарь кафедры,
зав. лабораторией

420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68
Казанский национальный исследовательский
технологический университет,
Тел.: 8(917)3903187
e-mail: yusupovraf@yandex.ru

В.Ф. Сопин

Владимир Федорович Сопин

Р.А. Юсупов

Рафаил Акмалович Юсупов

С.Ю. Мамыкина

Светлана Юрьевна Мамыкина