

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Форостяной Натальи Александровны на тему «Физико-химические закономерности получения твёрдых растворов в системе CdS-PbS путём ионообменной трансформации», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04- физическая химия.

Физико-химическое обоснование возможности гидрохимического осаждения слоёв твёрдых растворов «CdS-PbS» на плоских подложках представляет большой теоретический и практический интерес для создания миниатюрных плёночных фотопреобразующих устройств в ИК-диапазоне фотонного спектра. Равновесные твёрдые растворы в системе сульфидов CdS-PbS ограничены областью единиц атомных процентов и реализуются за технологически приемлемое время при высоких температурах синтеза. Применяемые для получения полупроводниковых плёночных материалов вакуумные физические и химические методы осаждения слоёв халькогенидов имеют свои недостатки. Поэтому поиск способов гидрохимического синтеза неравновесных, но стабильных во времени твёрдых растворов на примере системы «CdS-PbS», установление закономерностей формирования высокообогащённых твёрдых растворов замещения в этой системе методом ионного обмена, сопровождаемое исследованием структуры, состава, морфологии и физических свойств является **актуальной задачей как в области физической химии коллоидных систем, так и для технологий получения фото-активных полупроводниковых плёночных материалов.**

Теоретической основой рецензируемой диссертационной работы являются результаты термодинамического анализа ионных равновесий и границ образования сульфида кадмия и сопутствующих фаз в реакционных смесях с выбранными лигандами и вероятности обменной реакции замещения ионов кадмия Cd(II) на ионы свинца Pb(II) на межфазной границе «плёнка CdS – водный раствор соли свинца».

Экспериментальную часть работы составляют результаты гидрохимического синтеза плёнок CdS из растворов тиомочевины (тиокарбамида) в присутствии выбранных лигандов, данные по морфологии, фазовому и химическому составу слоёв сульфида кадмия. Данные по ионообменной трансформации исходной слоёв CdS в водном растворе солей свинца с образованием отдельных фаз-продуктов и твёрдых растворов замещения CdS-PbS, их элементный и фазовый состав, морфология. Результаты оценки коэффициента твердофазной диффузии ионов свинца в плёнках сульфида кадмия в водных растворах соли свинца. Результаты определения структуры, фазового состава, температурной устойчивости продуктов взаимодействия порошков CdS с ионами Pb(II) в водных растворах соли свинца.

Структура диссертации. Диссертация Н.А. Форостяной состоит из введения, главы обзора литературы, 4-х глав экспериментальной части и результатов их обсуждения с выводами к каждой главе. Работу завершают общие выводы и список 260 литературных источников, охватывающий период времени в основном с 1968 по 2015гг.

Введение излагает мотивы, актуальность, цели и задачи диссертационного исследования. Кратко сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту, результаты апробации работы. Анализ литературных данных по теме диссертации, критика высокотемпературных методов синтеза слоёв сульфидов, мотивация развития ионообменного подхода для получения твёрдых растворов замещения, поставленные задачи исследования приведены **в первой главе**. Во **второй главе** представлены детали экспериментальных и расчётных методических приёмов и использованных в диссертации методов физико-химического анализа, включая характеристики исходных реагентов и материалов, состав и условия синтеза слоёв и осадков CdS, описана методика ионообменного синтеза твёрдых растворов замещения.

В **третьей главе** даны результаты термодинамического анализ полей образования плёнок и порошков сульфида кадмия из водных растворов с различными лигандами, состав, морфология продуктов. Методом фрактального анализа морфологии поверхности слоёв продукта по данным сканирующей туннельной микроскопии автор обсуждает вероятные варианты механизмов формирования плёнок сульфида кадмия в зависимости от природы и концентрации лиганда ионов кадмия, pH в реакционном растворе. Автор делает вывод о перспективности для ионообменного замещения кадмия на свинец плёнок сульфида кадмия, обладающих наибольшей удельной площадью поверхности. Получены данные по величине оптической ширины запрещённой зоны, характерной для плёнок различной техники синтеза.

Четвертая глава посвящена исследованию методом термодинамического анализа и экспериментальными методами продуктов синтеза слоёв CdS–PbS и их твёрдых растворов, полученных в результате гетерогенного ионообменного воздействия на слои сульфида кадмия раствора соли свинца, их фазового и элементного состава по глубине слоя методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и локального рентгенофлуоресцентного анализа. Установлены возможности и условия синтеза твёрдых растворов в слоях «CdS – PbS», получена оценка коэффициента диффузии ионов свинца в плёнках сульфида кадмия.

В **пятой главе** приведены результаты определения морфологии, фазового состава и кристаллической структуры свежесозданных и отожжённых в атмосфере аргона порошков сульфида кадмия, и продуктов их взаимодействия с цитратным комплексом свинца(II). Проведена оценка термической устойчивости нанопорошков CdS – PbS.

Достоверность и обоснованность работы.

В диссертационной работе Натальи Александровны Форостяной использованы современные методы физического, физико-химического анализа и термодинамического моделирования гетерогенных коллоидно-химических и фазовых равновесий. Полученные экспериментальные результаты термодинамически мотивированы, согласованы с известными литературными и табулированными данными по фазовому составу, структуре, оптическим свойствам сульфида кадмия и не вызывают сомнений в их достоверности.

Научная новизна.

Впервые выполнено стандартный термодинамический анализ ионных равновесий в водных щелочных растворах солей кадмия с различными лигандами - цитратными, аммиачными, молекулами этилендиамина, смеси цитрат-ионов с аммиаком в при-

сутствии сульфидизатора - тиокарбамида. Из этих реакционных растворов получены образцы сульфида кадмия в виде плёнок на подложках из ситалла; физико-химическими методами установлена структура, морфология синтезированных плёнок и ультрадисперсных порошков сульфида кадмия, проведено их сравнение.

Для изменения оптических свойств плёнок сульфида кадмия впервые использован метод ионного обмена с целью замещения катионов кадмия на изовалентные катионы свинца в решётке сульфида, получено термодинамическое обоснование этого метода применительно к системе $CdS - PbS$.

Современными физическими методами установлен элементный и фазовый состав, структура, морфология, концентрационные профили распределения элементов по глубине плёнок продуктов гетерогенного ионообменного превращения в системе $CdS - PbS$.

Исходя из представлений о диффузионном характере ионообменного замещения в плёнках $CdS - PbS$ сделаны оценки эффективного коэффициента диффузии ионов свинца в плёнках сульфида кадмия при их контакте с водным раствором соли свинца.

Установлена термическая стабильность фазового состава и размера частиц нанопорошков сульфида кадмия, полученных из различных реакционных смесей.

Теоретическая значимость работы

В работе на ставились специальные цели получения результата теоретического характера. Несомненный вклад в теорию фазовых превращений с участием коллоидного состояния должны внести экспериментальные данные, указывающие на своеобразную последовательность фазовых превращений труднорастворимых соединений с близкой растворимостью при осуществлении реакции гетерогенного ионного обмена. Существенный вклад в представления о физикохимии роста плёнок представляют результаты анализа топологии и фрактальной размерности коллоидных частиц - компонентов плёнок сульфида кадмия на подложке, позволившие предложить диссертантке коллоидно-химические механизмы равновесного роста плёнки сульфида.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в установленной принципиальной возможности использовать разработанные рецепты синтеза плёнок в системе $CdS - PbS$ для формирования метастабильных твёрдых растворов с ожидаемым монотонным изменением оптических свойств таких плёнок.

Все сформулированные цели и задачи работы диссертанткой выполнены, получен ряд новых научных результатов, что отражено в выводах по работе, публикациях и докладах.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Достоинства.

К достоинствам исследования я отношу большой объем полученного лично автором оригинального экспериментального материала по фазовому, элементному и морфологическому составу плёнок и осадков сульфидов кадмия, фазовому составу смесей и твёрдых растворов в системе $CdS-PbS$. Положительным элементом работы является проведённое диссертанткой термодинамическое моделирование равновесных условий выделения фаз CdS , $Cd(OH)_2$ из растворов с различными комплексообразующими лигандами, оценка степени пересыщения растворов при синтезе плёнок сульфида CdS . Диссертантка достигла поставленной задачи получения метастабильных растворов в системе $CdS-PbS$ в виде плёнок на пластинах из ситалла и в виде ультрадисперсных осадков, что зафиксировано в выводах к работе.

Достоинствами работы являются также результаты интерпретации морфологических особенностей плёнок с точки зрения механизмов роста фракталов. Методическим достоинством работы является применение метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, позволившее диссертантке «заглянуть внутрь» получаемой ею плёнки сульфидов CdS-PbS, установить её локальный состав и градиенты концентраций отдельных атомов.

Недостатки.

Значительных недостатков в работе нет. Для представления общей картины фазовых и коллоидно-химических превращений в реакционных растворах желателно иметь расчётные сведения о зависимости границ полей преобладания ионных комплексов над сульфидом и гидроксидом кадмия от температуры. Диссертантка, применив метод гетерогенного ионного обмена не в полном объёме познакомилась с литературой по теме сорбции: ей бы существенно помогли работы научных школ В.В. Вольхина, основоположника метода гетерогенного ионного обмена ГИОР (В.В. Вольхин, Ю.В. Егоров, Ф.А. Белинская, Е.С. Бойчинова, Г.И. Малафеева. Неорганические сорбенты Ионный обмен. М: Наука, 1981. С.25-44) и Н.Д. Бетенекова, развившего на примере плёнок CdS новый подход к исследованию халькогенидных плёнок методом радиоактивных индикаторов (Н.Д. Бетенеков, В.П. Медведев, Г.А. Китаев. Радиохимическое исследование халькогенидных плёнок. Радиохимия. №3, 1978, с.341).

Научные положения, выносимые на защиту в диссертационной работе Н.А. Форостяной отражены в опубликованных с её участием 33 печатных работах. По теме диссертации опубликовано 7 статей, 6 из них - в изданиях, рекомендованных ВАК, 26 тезисов докладов. Основные результаты работы доложены на научных конференциях.

Замечания:

1 – в автореферате и диссертации список положений, выносимых на защиту содержит ошибки редакторского характера.

2 – в раздел 4.4 диссертации, где обсуждается механизм гетерогенного ионного обмена кадмия и свинца в плёнках диссертантка применяет модель внутренней диффузии для описания вида концентрационных профилей в плёнках сульфида. Полученные с учётом модели диффузии результаты обоснованы. Вместе с тем, из приведённых на рис.4.12. изотерм накопления атомов свинца и убыли атомов кадмия в плёнках сульфида при 368 К от времени контакта фаз следует, что наблюдаемое изменение концентрации – немонотонный процесс, имеющий как минимум стационарное состояние в период первых 10000 -20000 сек. Появление промежуточного стационарного состояния характерно для кинетических стадий процесса сорбции.

3 – на некоторых рисунках, характеризующих процессы фазовых и химических превращений не указана температура проведения процесса (например, рис.4.12, 4.13).

Вопросы:

1. На рис. 4.13 диссертации приведены кинетические кривые начальной стадии сорбционного замещения Cd(II) на ионы Pb(II) в плёнке сульфида кадмия за время 0-60 сек. Эти данные использованы для вычисления коэффициентов диффузии Pb(II) в фазе CdS, который составляет величину порядка $5 \cdot 10^{-16}$ см²/сек при заданной температуре. Исследование концентрационного профиля атомов Pb в сульфиде кадмия по данным фотоэлектронной спектроскопии, которые диссертантка

считает более корректными, приводит к на порядок большей величине коэффициента диффузии Pb(II). Эти данные отражают течение процесса за период синтеза 20000 - 30000 сек. Не относятся ли коэффициенты диффузии к разным временным этапам ионного обмена и не является ли их различие следствием индукционного периода на начальной (0-60 сек) стадии обмена?

2. В диссертации и автореферате (стр. 95 и 13 соответственно) приводится экспериментально определённая автором величина оптической ширины запрещённой зоны плёнок сульфида кадмия, синтезированных из разных реакционных растворов. Можно ли рассматривать приведённый ряд значений как естественную вариацию вокруг средней величины (2.40 ± 0.07) эВ, характеризующую воспроизводимость оптических свойств получаемых слоёв не зависимо от состава реакционного раствора? Какова воспроизводимость оптических свойств плёнок, получаемых диссертанткой? Почему ширина зоны для кристаллов CdS и коллоидных плёнок практически одинаковы?

Замечания и вопросы имеют характер уточнения и не умаляют общей положительной оценки диссертационной работы Натальи Александровны Форостяной.

Работа Н.А. Форостяной хорошо оформлена, написана литературным языком и носит целостный характер законченного исследования.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в институтах физико-химического профиля, в университетах, имеющих кафедры физико-химической направленности, в промышленных организациях, занимающихся разработкой оптических преобразующих устройств в области ИК-излучения,

По своей тематике, объёму, актуальности, научной новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Натальи Александровны Форостяной «Физико-химические закономерности получения твёрдых растворов в системе CdS-PbS путём ионообменной трансформации» соответствует специальности 02.00.04 – физическая химия и отвечает требованиям п.9 «Положения о присуждении учёных степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013, №842) как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития физической химии коллоидных систем. Автор работы – Наталья Александровна Форостяная заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04- физическая химия.

Официальный оппонент,
зам. директора ИХТТ УрО РАН
по научной работе, д.х.н.
Почтовый адрес: 620990, Екатеринбург
ул. Первомайская, 91,
Институт химии твёрдого тела Уральского отделения
Российской академии наук,
телефон: 8(343)3744814
адрес электронной почты: polyakov@ihim.turan.ru
20.10.15

Евгений Валентинович Поляков

Подпись Е.В. Полякова заверяю
Учёный секретарь ИХТТ УрО РАН, д.х.н.

Т.А. Денисова