

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертационную работу **Форостяной Натальи Александровны** «Физико-химические закономерности получения твёрдых растворов в системе CdS – PbS путем ионообменной трансформации», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

### **Общая характеристика работы**

Диссертационная работа выполнена в ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Работа содержит 196 страниц машинописного текста, включающего 59 рисунков и 17 таблиц, введения, пяти глав с выводами, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 260 наименований.

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 7 статьях в российских научных журналах, рекомендованных ВАК, и 26 тезисах докладов на научных конференциях различного уровня.

Автореферат правильно и полностью отражает содержание диссертации.

### **Актуальность темы и направление исследования**

Развитие современной инфракрасной техники требует поиска новых материалов, фоточувствительных в ближнем и среднем ИК-диапазоне спектра. Производство фоточувствительных элементов на основе халькогенидных пленок высокотемпературными эпитаксиальными методами требует сложного технологического оборудования, поддержания в ходе синтеза высоких температур и глубокого вакуума, а также исходных реагентов высокой степени чистоты. В связи с этим, их коммерческая стоимость достаточно высока. В качестве альтернативы активно разрабатывается более простой в технологическом отношении метод химического осаждения из водных растворов. Однако такая технология имеет свои ограничения и не всегда позволяет улучшить целевые свойства материала. Поэтому дальнейшее развитие низкотемпературных методов получения фоточувствительных материалов на основе халькогенидных пленок из водных растворов и целенаправленная оптимизация их состава с целью варьирования функциональных свойств является актуальной задачей. В связи с вышесказанным, не вызывает сомнений актуальность темы исследования Н.А. Форостяной, а также научная и практическая значимость поставленных в работе целей и

задач. В качестве объектов исследования в диссертационной работе выбраны тонкопленочные твердые растворы замещения системы CdS – PbS; они характеризуются возможностью варьирования функциональных свойств полупроводникового материала от широкозонного сульфида кадмия (2.4 эВ) до узкозонного сульфида свинца (0.41 эВ) путем изменения содержания замещающего компонента, а также изменения максимума и диапазона спектральной чувствительности в видимой и ближней ИК-области спектра. Однако гидрохимический синтез таких пленок путем соосаждения PbS и CdS не обеспечивает получения твердых растворов с содержанием замещающего компонента со стороны PbS более 16 мол. %, а со стороны CdS – 1 мол. %. В этой связи, задача диссертационной работы заключается в получении высокообогащенных твердых растворов замещения методом ионообменной трансформации исходной пленки сульфида кадмия путем ее выдерживания в комплексном водном растворе соли свинца (II), а также в установлении основных физико-химических закономерностей этого процесса.

### Научная новизна

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

- Впервые определены условия гидрохимического синтеза пленок и порошков сульфида кадмия с использованием реакционных смесей с различными по силе лигандами (цитрат-анионы, аммиак, этилендиамин, смесь цитрат-анионов с аммиаком), а также исследован состав, структура и морфология полученных продуктов.

- Установлены основные физико-химические закономерности ионообменной трансформации пленки CdS в водном растворе соли Pb(II).

- Изучены морфология, элементный состав и структура пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученных методом ионообменной трансформации слоев CdS в водном растворе соли Pb(II).

- Впервые получены пленки пересыщенных твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  с содержанием свинца до  $31,1 \pm 0,3$  % (мол.) со структурой NaCl.

- Проведена оценка величины эффективного коэффициента диффузии свинца в пленках CdS.

- Впервые получены нанопорошки твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  с содержанием свинца до  $14,6 \pm 0,1$  % (мол.) со структурой сфалерита.

- Обнаружено смещение атомных слоев в кристаллической решетке сфалерита при формировании твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  методом ионообменной трансформации.

В основе каждого результата лежат фундаментальные исследования с использованием комплекса современных экспериментальных и расчетных методов.

### **Практическая ценность работы**

Практическая ценность работы заключается в следующем:

- Методика расчета концентрационных областей образования CdS в реакционных системах с различными комплексообразующими агентами может быть использована для варьирования степени пересыщения по иону металла; это, в свою очередь, оказывает влияние на параметры процесса зародышеобразования.

- Оцененная в работе величина эффективного коэффициента диффузии свинца(II) в химически осажденной пленке CdS имеет справочный характер.

- Определены границы термической устойчивости нанопорошков пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученных методом ионообменной трансформации; это позволяет уточнить условия эксплуатации приборов опто- и нанoeлектроники с использованием данных материалов.

### **Степень обоснованности выбора методов исследования и достоверность полученных данных**

В работе использован комплекс традиционных и современных физико-химических методов исследования, как расчетных, так и экспериментальных. Для выбора состава рабочего раствора для синтеза пленок CdS проведен теоретический анализ ионных равновесий в растворах с различными лигандами (цитрат-анионы, аммиак, этилендиамин, смесь цитрат-анионов с аммиаком) при варьировании pH; это позволило определить граничные условия образования CdS. Варьирование лигандов позволяет регулировать скорость и механизм протекания процесса образования зародышей фазы продукта, что, в свою очередь, оказывает влияние на морфологию пленок CdS. Выполненные далее эксперименты по получению пленок сульфида кадмия из различных рабочих растворов позволили диссертанту выбрать оптимальную методику, обеспечивающую получение пленок с максимально развитой поверхностью, наиболее пригодных для дальнейшей модификации методом ионного обмена. Толщину исследуемых халькогенидных пленок определяли методом интерференционной микроскопии. Исследования их морфологии

проводили методом атомно-силовой и электронной микроскопии. Фазовый состав исходных пленок CdS и нанопорошков, а также продуктов ионного обмена устанавливали методом рентгеновской дифракции. Для определения элементного состава поверхностных слоев использован рентгеноспектральный энергодисперсионный микроанализ; исследование распределения элементов по толщине пленок проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Оптические и полупроводниковые свойства пленок исследовали спектрофотометрическим методом.

Использованные в работе методы синтеза и исследования тонких халькогенидных пленок выбраны вполне обоснованно и отвечают современным тенденциям в физико-химическом материаловедении.

Достоверность полученных данных обеспечена адекватным выбором условий синтеза тонких халькогенидных пленок, а также надежностью и информативностью методов исследования их структуры, морфологии, элементного состава и физико-химических свойств.

#### **Степень обоснованности научных положений и выводов**

В литературном обзоре обоснован выбор объектов исследования – твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ , которые позволяют варьировать функциональные свойства полупроводникового материала от широкозонного сульфида кадмия (2,4 эВ) до узкозонного сульфида свинца (0,41 эВ) путем изменения содержания замещающего компонента, а также изменить максимум и диапазон спектральной чувствительности в видимой и ближней ИК-области спектра. Кроме того, обоснована необходимость разработки ионообменного метода синтеза, который дает возможность получить пересыщенные твердые растворы  $Cd_xPb_{1-x}S$  из водных сред.

Исследованы морфология, элементный и фазовый состав пленок CdS, полученных методом гидрохимического синтеза с использованием различных комплексообразующих реагентов. Это позволило получить продукты с различной морфологией и разной удельной площадью поверхности. В работе проанализирован механизм влияния природы лиганда на морфологические особенности пленок CdS, выявленные при исследованиях методами атомно-силовой и электронной микроскопии; при обсуждении этих результатов использованы современные представления фрактальной теории.

Для пленок CdS, полученных из различных реакционных смесей и различающихся не только по морфологии, но и по своему фазовому составу благодаря существованию у этого соединения полиморфных модификаций, была измерена ширина запрещенной зоны.

Различия в полученных величинах отнесены к разнице в фазовом составе CdS. Таким образом, варьируя условия синтеза, можно управлять полупроводниковыми свойствами пленок.

На основании вычислений эффективной для ионного обмена площади поверхности пленок CdS были отобраны наиболее рыхлые образцы с максимальной площадью поверхности обмена, поскольку они обладают наибольшей площадью поверхности соприкосновения с раствором. Именно эти пленки были далее использованы в качестве базовой матрицы для ионообменной трансформации CdS в водном растворе ацетата свинца. Условия протекания процесса ионного обмена были предварительно рассчитаны с использованием термодинамического подхода.

Экспериментальные исследования модификации пленок CdS путем выдержки в растворе соли свинца (II) включали в себя поэтапное изучение морфологии и элементного состава при варьировании температуры процесса. Образование твердых растворов замещения подтверждено рентгеновской дифракцией; установлено изменение состава твердых растворов по глубине пленки. Максимально достигнутая степень замещения кадмия на свинец составляет 31,1 % (мол.) на поверхности пленки и 10,8 % (мол.) в ее объеме. Это соответствует очень высокому уровню пересыщения твердых растворов по замещающему компоненту по сравнению с фазовой диаграммой системы CdS – PbS (рис. 1.5). Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения позволила обнаружить сильную дефектность кристаллической структуры пересыщенных твердых растворов, что проявляется в смещении атомных слоев в кристаллической решетке сфалерита в процессе ионообменной модификации. По мнению автора, это способствует формированию пересыщенных твердых растворов на его основе.

С применением метода РФЭС при послойном ионном травлении оценен коэффициент диффузии свинца в тонкой поликристаллической пленке CdS при контакте с водным раствором ацетата свинца при 368 К; полученная величина хорошо согласуется с рассчитанной из кинетических кривых накопления свинца из водного раствора.

Исследования термического поведения пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  и нанопорошков того же состава подтвердили присутствие метастабильной модификации сфалерита; кроме того, было обнаружено наличие примесей сульфата свинца и оксида кадмия в термообработанных пленках.

Не подвергаются сомнению установленные в диссертационной работе физико-химические закономерности процесса ионообменного синтеза твердых растворов путем обработки тонких пленок CdS водными растворами, содержащими соль Pb(II). Можно считать достоверно установленными оптимальные условия гидрохимического синтеза

исходных пленок CdS, а также условия протекания процесса ионного обмена кадмия на свинец. Выявлен характер влияния параметров процесса (температуры, pH, природы и концентрации комплексообразующего реагента) на морфологию, структуру и элементный состав пленок CdS, сделаны предположения о механизме такого влияния. На основании данных структурного анализа сделана попытка объяснить формирование пересыщенных твердых растворов замещения.

Согласованность результатов, полученных различными методами, позволяет говорить о достоверности основных научных положений диссертации Н.А. Форостяной.

### **Вопросы и замечания по диссертационной работе**

1. На рис. 1.5 (фазовая диаграмма системы CdS – PbS, стр. 20) не приведены единицы измерения по шкале температур.
2. В литобзоре перечисляются противоречивые данные относительно взаимной растворимости CdS и PbS. Так, на стр. 20 приводится предельное значение растворимости CdS в PbS при 1203 К менее 0,1%, тогда как на рис. 1.55 (фазовая диаграмма системы CdS – PbS) это значение на несколько порядков выше. Автор оставляет эти расхождения без комментариев.
3. В тексте встречаются неудачные выражения, например: «металлосульфидные сорбенты на основе металлосульфидов»; иногда автор путает понятия, используя термин «рентгеновские спектры» для описания дифрактограмм (стр. 152).
4. В комментариях к рис. 3.20 (стр. 95-96) обсуждаются причины различий в величинах ширины запрещенной зоны для пленок CdS, полученных гидрохимическим синтезом при варьировании комплексообразующего агента (2,47; 2,39; 2,40 и 2,38 эВ), однако погрешность определения этой величины не приводится.
5. Насколько информативен выполненный автором расчет эффективного коэффициента диффузии свинца в пленке CdS, если имеющиеся экспериментальные данные невозможно отнести только к последней из трех стадий ионообменной модификации, а именно, собственно к диффузии в объеме гранулы CdS? Процессы адсорбции и межкристаллитной диффузии неизбежно искажают картину распределения элементов по глубине пленки.
6. Непонятно, с чем может быть связано изменение знака термического эффекта, сопровождающего монотропный фазовый переход из метастабильной кристаллической модификации (сфалерит) в термодинамически устойчивую

(вюрцит) в процессе термообработки (стр. 151 и 159-160), при частичном замещении кадмия на свинец: для пленок CdS эффект экзотермический, тогда как для твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  знак меняется на противоположный.

7. Состав синтезированных твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  в диссертационной работе приводится с точностью до 0,001, т.е. до 0,1 % (ат.). Вместе с тем, из текста работы следует, что содержание замещающего элемента в твердом растворе рассчитывалось из значения параметров кристаллической решетки по правилу Вегарда. Известно, что правило Вегарда для большинства твердых растворов соблюдается лишь приблизительно, поэтому корректность значений  $x$ , приведенных с такой точностью, вызывает вопросы.
8. Остается неясным, почему в мягких условиях гидрохимического синтеза, близких к равновесным, можно получить метастабильные твердые растворы с такой высокой степенью пересыщения по замещающему элементу.

Высказанные замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы.

Оценивая работу в целом, можно заключить, что в диссертационной работе Н.А. Форостяной получены ценные в научном и прикладном отношении результаты, на основании которых сделаны обоснованные выводы. Таким образом, диссертационная работа Н.А. Форостяной на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена **научная задача** установления физико-химических закономерностей формирования высокообогащенных твердых растворов замещения в системе CdS – PbS методом ионообменной трансформации пленок сульфида кадмия, исследования их структуры, состава, морфологии и физико-химических свойств. Диссертация **полностью соответствует** требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24.09.2013, № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

По актуальности, новизне и практической значимости, объему и достоверности результатов, глубине выводов, уровню решения поставленных задач диссертационная работа Форостяной Натальи Александровны «Физико-химические закономерности получения твердых растворов в системе CdS – PbS путем ионообменной трансформации» в полной мере отвечает критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее

автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Главный научный сотрудник  
лаборатории химических источников тока  
ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
с.н.с. (по специальности 02.00.04 – Физическая химия),  
доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия)

\_\_\_\_\_ ( ) \_\_\_\_\_ Бушкова Ольга Викторовна

Екатеринбург, 620990, Екатеринбург, ул. Академическая, 20

ovbushkova@rambler.ru



20.10.2015

Подпись Бушковой О.В. заверяю  
Зам. директора ИВТЭ УрО РАН



*ин* \_\_\_\_\_ Дедюхин А.Е.

20.10.2015