

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор ФГБОУ «НИУ МЭИ»

д.т.н. Драгунов В.К.



«02»

09

2019 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Юрк Виктории Михайловны «Гидрохимическое осаждение высокофункциональных пленок селенида свинца селеномочевинной с использованием различных антиоксидантов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

### Актуальность темы и цели работы

Селенид свинца в настоящее время является одним из наиболее востребованных материалов, регистрирующих излучение в инфракрасной области спектра. На его основе изготавливаются высокочувствительные фотодетекторы ИК-излучения, наноструктурированные катализаторы и преобразователи солнечной энергии третьего поколения. Развитие современной нано- и микроэлектроники неразрывно связано с поиском новых путей улучшения функциональных характеристик материалов, что в перспективе позволит создавать на их основе более совершенные приборы и устройства. Одним из перспективных способов получения пленок PbSe является технология гидрохимического осаждения, преимуществами которой являются экономичность, простота технологического оформления, а также возможность легкого варьирования состава и структуры синтезируемого материала.

Несмотря на проводимые исследования и широкое коммерческое использование селенида свинца, до сих пор остаются неясными некоторые аспекты формирования фотопроводящих структур. В частности, практически отсутствуют сведения, касающиеся влияния используемых при гидрохимическом осаждении халькогенизаторов на свойства материала. Существует также проблема достижения высокой воспроизводимости полученных свойств и основных пороговых характеристик пленок при использовании в качестве халькогенизатора селеномочевины, что связано со слабой устойчивостью ее водных растворов к окислению кислородом воздуха. Таким образом, исследование процесса окисления селеномочевины, подбор

антиоксидантов и оценка их влияния на микроструктуру, полупроводниковые и фотоэлектрические свойства осаждаемых пленок селенида свинца, а также разработка на основе полученных результатов оптимальных технологических условий синтеза высокофункциональных пленок PbSe является чрезвычайно **актуальной задачей**.

Актуальность темы диссертации подтверждает также тот факт, что работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки № 4.1270.2014/К "Разработка физико-химических основ и алгоритма коллоидно-химического синтеза пленок халькогенидов металлов для фотоники и сенсорной техники" (2014-2016 гг.).

### **Общая характеристика диссертационной работы**

Диссертационная работа Юрк В.М. состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 308 наименований. Работа изложена на 184 страницах, содержит 13 таблиц и 34 рисунка.

**Во введении** обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы цель и задачи работы, определены ее научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе**, являющейся литературным обзором, дано общее представление об основных свойствах, методах получения и применении селенида свинца, рассмотрено строение и химические свойства селеномочевины, а также ингибиторы, замедляющие ее окисление кислородом воздуха. На основе анализа литературных данных в первой главе сформулированы основные задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** описаны методы гидрохимического синтеза, химической и структурной аттестации, экспериментального изучения устойчивости селеномочевины в щелочной и кислой средах в присутствии различных антиоксидантов. Синтезированные образцы исследовали с помощью рентгеновской дифракции, энерго-дисперсионного анализа, растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, оптической спектроскопии, низкотемпературных исследований и измерения фотоэлектрических свойств.

**В третьей главе** проведено спектрофотометрическое исследование устойчивости водных растворов селеномочевины к окислению кислородом воздуха в зависимости от pH среды. Установлены различия в устойчивости к окислению водных растворов селеномочевины при введении различных

антиоксидантов: сульфита натрия, аскорбиновой кислоты, гидроксиламина солянокислого, гидразин-гидрата и хлорида олова (II). Обнаружен синергетический эффект антиоксидантной активности и стабильности водного раствора селеномочевины при совместном присутствии в нем сульфита натрия и аскорбиновой кислоты.

**В четвертой главе** обсуждаются результаты кинетических исследований гидрохимического осаждения твердой фазы PbSe в присутствии различных ингибиторов окисления водного раствора селеномочевины с определением энергии активации процесса. Показано влияние ингибиторов на зародышеобразование, предложен механизм зародышеобразования и роста твердой фазы в их присутствии, а также установлено влияние веществ-антиоксидантов на морфологию, гранулометрический и химический состав, кристаллическую структуру пленок PbSe.

**Пятая глава** посвящена обсуждению влияния легирующей добавки в реактор йодида аммония и термического отжига пленок PbSe на состав, кристаллическую структуру, оптическую и термическую ширину запрещенной зоны, вольт-ваттную чувствительность и обнаружительную способность тонкопленочного PbSe.

**В заключении** сформулированы основные результаты, полученные соискателем, в частности, отмечены широкие технологические перспективы метода гидрохимического осаждения селенидов металлов с высокими функциональными свойствами с учетом выбранных ингибиторов окисления селеномочевины.

### **Основные научные результаты, их новизна**

На основе проведенных исследований впервые обнаружена устойчивость селеномочевины к окислению в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{SnCl}_2$  в кислых и щелочных водных растворах в присутствии различных ингибиторов, а также синергетический эффект в установлении стабилизации водного раствора селеномочевины при совместном присутствии в нем  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ .

Впервые установлены особенности зарождения и роста твердой фазы PbSe при гидрохимической конденсации в присутствии антиоксидантов селеномочевины различной природы.

Систематическое исследование морфологии, элементного и фазового состава, кристаллической структуры тонкопленочного PbSe позволили

установить тенденцию к уменьшению периода кристаллической решетки с увеличением доли частиц нанодиапазона в его составе в ряду используемых ингибиторов  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{SnCl}_2$ .

Установлено участие в не прямых переходах преимущественно примесных носителей зарядов, в частности, с увеличением содержания йода в термообработанных при 653 К пленочных образцах PbSe величина непрямого энергетического барьера уменьшается от 0.25 до 0.13 эВ.

**Практическая значимость диссертационной работы** заключается, в первую очередь, в предложенной для использования технологии гидрохимического осаждения пленок селенида свинца, отличающихся высокой фоточувствительностью в ИК-области спектра. В работе апробированы реакционные смеси, содержащие в качестве ингибиторов окисления халькогенизатора селеномочевины такие соединения, как сульфит натрия, аскорбиновая кислота, хлорид олова (II) и восстановительная смесь сульфита натрия и аскорбиновой кислоты. Полученные в работе результаты могут быть использованы для разработки технологий гидрохимического осаждения различных селенидов металлов. Полученные пленки селенида свинца могут быть рекомендованы к использованию при изготовлении на их основе высокочувствительных ИК-детекторов, не требующих глубокого охлаждения, а также лазерных радаров и камер, находящих применение в спектрометрии и астрономии.

#### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Полученные в настоящей работе результаты можно рекомендовать к использованию в научно-исследовательских учреждениях, занимающихся получением и фундаментальными исследованиями халькогенидов металлов: МГУ имени М.В. Ломоносова, Национальный исследовательский университет МЭИ, Институт химии твердого тела УрО РАН, Ярославский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Казанский национальный исследовательский технологический университет, Воронежский государственный университет. Часть материалов диссертации можно использовать в образовательном процессе для студентов химико-технологических направлений подготовки. Полученные автором фоточувствительные материалы могут быть рекомендованы к использованию

предприятиями, специализирующимися в области оптоэлектронного приборостроения: АО «НПО Орион» (г. Москва), АО «НИИ «Гириконд» (г. Санкт-Петербург), ООО «ИЦ Уралсемикондактор» (г. Екатеринбург).

### **Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций**

Основное содержание диссертации Юрк В.М. опубликовано в 14 работах, 4 статьи из которых в реферируемых научных журналах, 1 патент на изобретение, результаты работ представлены на нескольких конференциях международного уровня, и поэтому достаточно хорошо известны научной общественности.

Анализ материала диссертации и публикаций автора свидетельствует о том, что соискателем выполнен большой объем экспериментальных исследований в области создания и изучения особенностей формирования тонких пленок PbSe в присутствии различных антиоксидантов селеномочевины. Рекристаллизация тонкопленочного PbSe под воздействием термического отжига, позволила разработать гидрохимический способ осаждения PbSe с высокими вольт-ваттной чувствительностью и обнаружительной способностью.

При исследовании состава, структуры и свойств синтезированного тонкопленочного селенида свинца использовались взаимодополняющие методы, а исследования проводились на современном сертифицированном оборудовании. Сформулированные положения, выводы и рекомендации не противоречат опубликованным литературным данным.

### **Общая характеристика диссертационной работы**

Оценивая диссертацию Юрк В.М., следует отметить, что работа производит приятное впечатление, хорошо структурирована и оформлена, материал изложен ясно и последовательно. Выполнен большой объем экспериментальных исследований на высоком научном уровне, охватывающих подробное изучение каждого технологического этапа получения фоточувствительных материалов на основе тонких пленок PbSe. Автор затрагиваются не только проблемы гидрохимического осаждения пленок селенида свинца с использованием такого нестабильного соединения, как селеномочевина, а также на основе анализа полученных зависимостей основных фотоэлектрических характеристик, в том числе термической и

оптической ширины запрещенной зоны, выдвинуты предположения о влиянии структурных параметров и роли используемых антиоксидантов на формирование фоточувствительных структур.

Содержание автореферата в полной мере соответствует содержанию диссертации и позволяет составить целостное впечатление о выполненном исследовании.

### **Замечания и вопросы по диссертационной работе.**

При ознакомлении и изучении разделов диссертационной работы к автору возникли следующие замечания и вопросы:

1. Каковы критерии выбора оптимального режима термообработки пленок селенида свинца?
2. В диссертационной работе указано, что полученные на основе PbSe фоточувствительные элементы обладают низким уровнем шумов, при этом ни в тексте, ни в приведенных графических зависимостях не указана их величина. Соответственно напрашивается вопрос, чему равен уровень шумов фотоприемников, как влияют используемые при осаждении антиоксиданты на величину этого параметра и с чем связаны его низкие значения?

### **Заключение**

Отмеченные замечания не принципиальны и не снижают теоретической и практической значимости выполненной В.М. Юрк работы, имеющей четкую структуру и логическое изложение.

Оценивая работу в целом, можно заключить, что диссертационная работа В.М. Юрк представляет собой завершённое научное исследование, выполненное на актуальную тему на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, которое вносит существенный вклад в установление физико-химических закономерностей получения высокочувствительных пленок селенида свинца методом гидрохимического осаждения. Тема диссертации, поставленные в ней цель и задачи исследования, основные полученные результаты и сформулированные по работе выводы соответствуют паспорту заявленной специальности 02.00.04 – Физическая химия, в части разработки физико-химических основ технологии синтеза полупроводниковых соединений – селенидов металлов с установлением взаимосвязей между условиями получения, структурой, составом и функциональными свойствами.

Представленная диссертационная работа «Гидрохимическое осаждение высокофункциональных пленок селенида свинца селеномочевинной с использованием различных антиоксидантов» удовлетворяет требованиям п.п. 9-11, 13, 14 Положения «О присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Юрк Виктория Михайловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв ведущей организации на диссертационную работу В.М. Юрк «Гидрохимическое осаждение высокофункциональных пленок селенида свинца селеномочевинной с использованием различных антиоксидантов» подготовлен профессором кафедры электроники и нанoeлектроники Национального исследовательского университета «МЭИ», д.т.н., профессором Поповым Анатолием Игоревичем.

Отзыв обсужден, одобрен и утвержден на заседании кафедры электроники и нанoeлектроники Национального исследовательского университета «МЭИ», протокол № 7-2019 от 30 августа 2019 г.

Заведующий кафедрой электроники и нанoeлектроники НИУ «МЭИ»,  
д.т.н., профессор

Мирошникова Ирина Николаевна

*Сведения о ведущей организации:*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ»  
111250, Москва, ул. Красноказарменная, д. 14.

Тел. +7 (495) 362-77-43

E-mail.: MiroshnikovaIN@mpei.ru

Подпись Мирошниковой И.Н. удостоверяю:

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАЧАЛЬНИКА  
УПРАВЛЕНИЯ ПО РАБОТЕ С ПЕРСОНАЛОМ  
Л.И. ПОЛЕВАЯ