

УТВЕРЖДАЮ

И. о. директора ИВТЭ УрО РАН,
кандидат химических наук

 А. Е. Дедюхин

« 30 » ноября 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

Малий Любови Викторовны «Физико-химические процессы при нестационарном высокоэнергетическом синтезе селенида кадмия», на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Халькогениды металлов являются активной средой в полупроводниковых лазерах и материалом для изготовления фоторезисторов, фотодиодов, солнечных батарей. В частности селенид кадмия, являясь полупроводником, привлекает интерес с точки зрения оптических и фотокаталитических свойств. Получение таких функциональных материалов достаточно затратно и включает ряд сложных и дорогостоящих методов их синтеза. Привлекает внимание более простой электролитический метод синтеза халькогенидов. Однако электролиз в стационарных условиях не позволяет получать катодные осадки требуемого качества. Применение для электрокристаллизации импульсного режима электролиза способствует образованию осадков полупроводников с улучшенными свойствами, но скорость процесса очень низка. Для ее увеличения диссертант предложил использовать высоковольтный импульсный метод. В литературе имеется ограниченное число публикаций о его применении для получения катодных осадков. В связи с этим **актуальность** темы диссертационной работы не вызывает сомнений.

Научная новизна диссертационной работы. Большинство представленных в ней результатов получено впервые:

– разработан подход к описанию физико-химических процессов в приэлектродном слое при высоковольтном импульсном осаждении селенида кадмия на основании решения уравнения нестационарной диффузии;

– проведен высокоэнергетический синтез нанокристаллического CdSe стехиометрического состава из водных растворов серной кислоты при обычных внешних условиях на подложки из меди, титана и титана, покрытого слоем макропористого диоксида титана;

– экспериментально установлено, что при увеличении длительности импульса напряжения происходит увеличение ширины запрещенной зоны получаемого CdSe;

– установлены условия управления стехиометрией бинарного соединения молярным соотношением компонентов в исходном электролите.

Практическая значимость работы заключается в разработке способа и условий электрохимического синтеза на примере CdSe бинарных полупроводниковых соединений на металлических и оксидированных подложках под действием высоковольтного импульсного напряжения. При этом исключается проблема падения тока в процессе обычного (низковольтного) электролитического синтеза и прекращения роста осадка. Представленные результаты добавляют новое знание в физическую химию, в частности в области электрохимии.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 120 страницах, содержит 29 рисунков и 9 таблиц. Список использованной литературы включает 134 наименования.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, изложены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен анализ литературных данных, касающихся методов электрохимического синтеза и результатов по изучению механизма электроосаждения полупроводниковых соединений типа АІІВІ. Сформулированы главные проблемы электрохимического синтеза многокомпонентных соединений, на решение которых направлена работа, и обоснованы используемые подходы и методы.

Во **второй главе** показаны специфика электрохимического синтеза бинарных полупроводников и сложность получения стехиометрических осадков, и определены области устойчивости CdSe в воде. Решено уравнение нестационарной диффузии, смоделировано распределение в приэлектродном слое концентраций Cd^{2+} и H_2SeO_3 , плотности тока и мгновенной мощности, обосновано применение высоковольтного импульсного электролиза для значительного увеличения тока осаждения.

В **третьей главе** описаны методики электрохимического осаждения образцов CdSe в стационарных и нестационарных условиях, а также физико-химические методы исследования полученных материалов.

В **четвертой главе** изучено потенциостатическое осаждение CdSe и представлены результаты исследования структурных и оптических свойств полученных осадков на подложках из меди и титана. Отмечены недостатки такого метода синтеза бинарных полупроводниковых соединений, и обоснована необходимость разработки нового способа совместного катодного осаждения компонентов с образованием соединения.

В **пятой главе** представлены результаты электрохимического синтеза CdSe в высокоэнергетических условиях в результате использования коротких импульсов высоковольтного напряжения. Дано объяснение влияния основных параметров электрокристаллизации – частоты и длительности импульса напряжения – на структурные и оптические свойства получаемых осадков. Экспериментально найдены условия, при которых возможен контроль стехиометрии CdSe при осаждении на металлические подложки.

В **заключении** приведены основные результаты диссертационной работы в форме выводов, которые согласуются с задачами работы и защищаемыми положениями; указаны перспективы разработки и возможные пути дальнейшего развития темы.

Основные результаты работы апробированы на международных и всероссийских конференциях. Они опубликованы в 2 статьях в журналах, соответствующих перечню ВАК РФ, 2 статьях в зарубежных изданиях, индексируемых Scopus и Web of Science.

Представленные в работе результаты достоверны, теоретически и экспериментально обоснованы и не вызывают сомнений. Работа выполнена на высоком научном уровне, текст логично и грамотно изложен, автореферат отражает основное содержание диссертационной работы. В качестве **вопросов и замечаний** можно отметить следующее:

1. На с. 20 представлен без пояснений рис. 2, они отсутствуют и в тексте. Оси на рисунке не подписаны.

2. На с. 34 приведена величина коэффициента заполнения, но не поясняется, что это такое.

3. На с. 55 в предпоследнем абзаце написано: <...> «сопротивление в приэлектродном слое обусловлено только ионами Cd^{2+} » <...>. Но в нем имеется большое количество молекул воды, которая имеет более высокое сопротивление.

4. Не совсем удачно оформлена таблица 5 на с. 59. Величины энергии представлены не в столбце «Энергия», а в ином.

5. Циклическая вольтамперная кривая на рис. 9, с. 69:

5.1. Почему в области отрицательных потенциалов ток имеет положительное, а не отрицательное значение?

5.2. Почему в растворе H_2SO_4 в области потенциалов менее -700 мВ водород появляется в результате разложения воды, а не восстановления ионов H^+ ?

5.3. Поясните появление Se (+IV) в уравнении (оно представлено на рис.) при анодном растворении CdSe.

6. В работе не указаны температура, при которой проводился электролиз, и количество электричества, затраченное на получение катодного осадка.

7. Имеются мелкие описки (например, $8 \cdot 10^{-101}$ в таблице 5 на с. 59, $1e$ вместо $2e$ в уравнении (24) на с. 59)

Указанные замечания не снижают научной и практической значимости представленных результатов и общей положительной оценки работы.

Диссертационная работа Малий Любови Викторовны «Физико-химические процессы при нестационарном высокоэнергетическом синтезе селенида кадмия» является завершенным научным исследованием и полностью соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 01 октября 2018 г.), установленным для диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Малий Любовь Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв на диссертацию составлен сотрудниками Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук: главным научным сотрудником лаборатории расплавленных солей, доктором химических наук (02.00.04 – Физическая химия), старшим научным сотрудником Е. С. Филатовым и ведущим научным сотрудником лаборатории радиохимии, кандидатом химических наук (02.00.05 – Электрохимия), старшим научным сотрудником В. Е. Кротовым.

Материалы диссертации и отзыв на диссертацию Малий Любови Викторовны рассмотрены на научном собрании отдела электролиза ИВТЭ

УрО РАН (протокол № 76 от 23 ноября 2018 г.), отзыв одобрен на заседании Ученого совета ИВТЭ УрО РАН (протокол № 10 от 28 ноября 2018 г.).

Главный научный сотрудник
лаборатории расплавленных солей,
доктор химических наук,
старший научный сотрудник



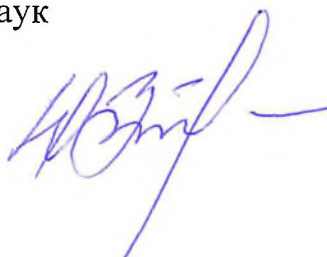
Филатов Евгений Сергеевич
e-mail: E.Filatov@ihite.uran.ru
тел.: (343) 362-33-72

Ведущий научный сотрудник
лаборатории радиохимии,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник



Кротов Владимир Евгеньевич
e-mail: vekro@ihite.uran.ru
тел.: (343) 362-13-36

Председатель ученого совета
ИВТЭ УрО РАН,
доктор химических наук
профессор



Зайков Юрий Павлович

29 ноября 2018 г.

Сведения об организации:

адрес: 620990, Екатеринбург, ул. Академическая, 20
тел. 8 (343) 374-50-89; e-mail: info@ihite.uran.ru;
сайт: www.ihite.uran.ru