

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Малий Любови Викторовны
**«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ»**,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – Физическая химия

1. Актуальность темы исследования.

Поиск новых методов получения соединений не менее важен, чем поиск новых перспективных материалов, обладающих какими-либо уникальными физическими или функциональными свойствами. Достаточно сложно в настоящее время придумать, разработать и реализовать новый метод получения хорошо известных полупроводников CdSe, однако именно это удалось сделать автору диссертации, что само по себе уже представляется актуальным. Соискатель не только использовал известные, применяемые для других целей методы, объединив их потенциальные возможности, но и смог предложить свое теоретическое обоснование, подкрепленное убедительными экспериментальными данными, полученными в этой же работе, путем всесторонних исследований изготовленных образцов в различных структурных фазах, с помощью современных методов диагностики кристаллических материалов. Актуальность работы заключается еще и в том, что предлагаемый новый способ синтеза позволяет устранить ряд технологических трудностей и снижает затраты при получении бинарных соединений с полупроводниковыми свойствами. В целом, актуальность темы исследования обусловлена разработкой нового способа электрохимического синтеза, обеспечивающего решение практических проблем катодного осаждения путем использования высоковольтного импульсного напряжения, с привлечением теоретических методов моделирования, основанных на методах физической химии.

2. Общая характеристика диссертации.

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

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель работы и пять задач исследования, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, описаны методы исследований, представлены четыре положения, выносимые на защиту, определена степень достоверности и обоснованности результатов, а также приведены информация об апробации работы и сведения о личном вкладе автора в работу.

Первая глава содержит подробный и исчерпывающий литературный обзор известных электрохимических методов получения CdSe, что дает возможность оценить современное состояние исследований в области разработки методик и изучения механизма электрохимического синтеза CdSe. Рассмотренные в главе механизмы образования CdSe в различных условиях и данные о влиянии некоторых параметров эксперимента на структурные и оптические свойства получаемых образцов позволили автору показать

перспективность разработки метода электрохимического осаждения веществ под воздействием коротких импульсов высокого напряжения и сформулировать необходимость математического моделирования нестационарных гетерогенных физико-химических процессов при катодном осаждении.

Вторая глава посвящена теоретическому рассмотрению физико-химических процессов, протекающих в кислой среде на границе электрода во время потенциостатического и высоковольтного импульсного осаждения CdSe. Автором проведен термодинамический расчет, связанный со спецификой осаждения бинарных соединений, который в совокупности с полученными данными позволил установить область стабильного существования CdSe в водном растворе и сделать предварительный выбор условий pH среды, а также предопределить область потенциалов, обеспечивающих осаждение чистых осадков CdSe. В целом, в главе путем математического моделирования диффузионных потоков в приэлектродном слое, автору удалось получить и теоретически обосновать особые условия синтеза соединения CdSe, а также показать правомочность используемого подхода.

В третьей главе кратко изложены методики электрохимического синтеза CdSe в области равновесного потенциала и при воздействии высокоэнергетическим импульсом, а также методика получения титанового электрода с нанесенным слоем макropористого TiO_2 , используемого в дальнейшем в качестве подложки для осаждения CdSe. Кратко изложены экспериментальные методы исследования полученных материалов, используемые в диссертационной работе.

В четвертой главе представлены результаты электрохимического синтеза и исследования полученных в стационарных условиях образцов CdSe. Изучены состав, строение и свойства соединений CdSe, осажденных на Cu и Ti подложках. Установлено, что на титановой подложке получают стехиометрические образцы CdSe, но синтез требует длительного времени, на основании чего автор обосновывает необходимость разработки новой методики проведения реакции электрохимического соосаждения металлического (Cd) и неметаллического (Se) компонентов, сохранив стехиометричность и обеспечив уменьшение времени образования бинарного соединения.

Пятая глава содержит результаты электрохимического синтеза образцов CdSe в нестационарных условиях путем импульсного высоковольтного осаждения. Автором установлено, что при высоком импульсном напряжении возникает возможность управлять стехиометрией получаемого осадка благодаря выравниванию диффузионных потоков и скоростей катодных реакций кадмия и селена, сохраняя примерно равные молярные соотношения компонентов Cd и Se.

Автором успешно решена проблема сокращения времени синтеза путем значительного уменьшения толщины диффузионного слоя и увеличения градиента концентрации в приэлектродном слое, благодаря воздействию короткими высоковольтными импульсами.

Важным итогом данной главы являются результаты, подтверждающие возможность применения высоковольтного импульсного метода для электрохимического осаждения из раствора полупроводникового соединения CdSe на оксидную подложку, с дальнейшим получением новых функциональных

материалов, а также вывод о том, что макропористый TiO_2 , полученный микроплазменным оксидированием, может быть использован в качестве подложки для электрохимического синтеза низкоразмерных структур CdSe , в том числе для создания квантовых точек.

В заключении приведено пять выводов, отражающих основные результаты диссертационной работы, определены перспективы разработки и предложены возможные пути дальнейшего развития темы.

3. Достоверность и научная новизна результатов диссертации.

Достоверность результатов диссертационного исследования не вызывает сомнений, поскольку они получены на основе фундаментальных представлений физической химии, разумных приближений и обобщений, с использованием обоснованных теоретических расчетов и современной аппаратуры на всех этапах исследований. Представленные в работе экспериментальные данные получены впервые, их достоверность обеспечивается использованием совокупности хорошо зарекомендовавших себя и дополняющих друг друга физико-химических методов анализа. Новые результаты обладают хорошей воспроизводимостью и в полной мере опубликованы в научных журналах.

Новыми результатами являются:

- разработанные математические модели для описания электрохимических процессов в приэлектродном слое раствора в условиях нестационарной диффузии под действием импульсного высоковольтного напряжения;
- синтез нанокристаллического стехиометрического CdSe , при обычных внешних условиях реализованный путем высоковольтного импульсного осаждения из водного раствора серной кислоты на подложки из меди и титана, а также на электроде из титана, покрытого слоем макропористого диоксида титана;
- установленный факт, что увеличение длительности импульса напряжения приводит к увеличению ширины запрещенной зоны CdSe ,
- экспериментально установленные условия, при которых стехиометрия осадка бинарного соединения определяется молярным соотношением осаждаемых компонентов в исходном растворе электролита.

4. Значимость результатов для науки и практики.

Теоретическая значимость работы заключается в разработке математического подхода для описания процессов массопереноса, происходящих в условиях нестационарной диффузии при импульсном высоковольтном синтезе бинарных полупроводниковых соединений из раствора, позволяющего рассчитать энергетические потоки и зону электрохимической реакции на границе катод-раствор в зависимости от концентрации исходных веществ и длительности импульса.

Наиболее значимым с *практической точки зрения* является то, что автором разработан новый способ электрохимического осаждения под действием высоковольтных импульсов для целенаправленного синтеза низкоразмерных структур на основе бинарных полупроводниковых соединений, обеспечивающий создание функциональных материалов, в частности, синтеза низкоразмерных структур CdSe , в том числе квантовых точек.

5. Степень обоснованности научных положений и выводов.

Основные результаты работы и научные положения получены с помощью современной аппаратуры, а также современных физико-химических методов анализа, и сформулированы в пяти выводах и четырех защищаемых положениях. Положения, выносимые на защиту, сформулированы в более лаконичной форме, они согласованы с основными выводами, что определяет достоверность и обоснованность защищаемых положений.

Первое положение касается приоритета разработки нестационарных физико-химических процессов в приэлектродном слое, протекающих при высоковольтном импульсном синтезе бинарного соединения CdSe. Детали этого положения более полно раскрываются в первом выводе, где констатируется факт разработки комплексного подхода к описанию теории этих процессов, который заключается в моделировании физико-химических процессов с помощью диффузионных уравнений.

Факты достоверны, подтверждаются литературным обзором (глава 1), модельными расчетами и результатами решения уравнения нестационарной диффузии (глава 2).

Второе положение заключается в разработке математических моделей нестационарной диффузии в приэлектродном слое при высоковольтном импульсном синтезе бинарного соединения CdSe. Это положение согласовано со вторым выводом, в котором констатируется факт расчета термодинамической области стабильности, определения возможных реакций разрушения и диапазона потенциалов осаждения CdSe в водном растворе в зависимости от потенциала и pH среды, а также оптимизации условий и проведения синтеза образцов CdSe путем потенциостатического осаждения на подложках Cu и Ti.

Факты достоверны, подтверждены данными литературного обзора (глава 1), модельными термодинамическими расчетами, результатами решения уравнения нестационарной диффузии (глава 2) и экспериментальными данными, полученными автором в этом исследовании (главы 4 и 5).

Третье положение состоит в разработке способа и установлении условий высоковольтного импульсного синтеза CdSe (потенциал осаждения, длительность импульса напряжения и паузы, время осаждения) на подложках Cu, Ti и TiO₂.

Четвертое положение касается установленного влияния длительности и частоты импульса напряжения на свойства осадков CdSe.

Детали третьего и четвертого положений раскрываются в третьем, четвертом и пятом выводах, где констатируются экспериментально установленные факты, подтверждающие оба положения.

Факты достоверны, согласованы с результатами модельных термодинамических расчетов, решениями уравнения нестационарной диффузии (глава 2) и экспериментальными данными, полученными автором в ходе электрохимического синтеза и исследования образцов CdSe, изготовленных в стационарных (глава 4) и нестационарных (глава 5) условиях.

Обоснованность защищаемых положений и выводов подкреплена совокупностью и разнообразием методов исследования осажденных образцов CdSe, кратко представленных в третьей главе, среди которых: исследование морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии,

исследование фазового состава и установление параметров решетки и размера зерна рентгенофазовым анализом, исследование локального химического состава для определения стехиометрии бинарного соединения энергодисперсионным анализом, исследование оптических свойств и определение ширины запрещенной зоны методом оптической спектроскопии.

6. Полнота опубликования результатов исследования.

Основные результаты работы апробированы на многочисленных международных и всероссийских конференциях, защищаемые положения в полной мере опубликованы в 2 статьях в журналах, соответствующих перечню ВАК при Минобрнауки России, 2 статьях в зарубежных изданиях, индексируемых Web of Science, а также составляют содержание 9 материалов конференций и тезисов докладов.

7. Оценка содержания автореферата и диссертации.

Диссертация является завершенной научно-квалификационной работой, соответствует критериям и требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Текст работы обладает внутренним единством, тема работы, цель, задачи и защищаемые положения согласованы между собой. Новые научные результаты и положения четко сформулированы и отражают личный вклад автора диссертации в науку. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

8. Замечания по диссертационной работе.

При анализе текстов автореферата и диссертации были сформулированы следующие замечания:

1. По структуре работы:

– Из названия первой главы следовало бы исключить дежурную фразу «Литературный обзор», оставив, например, следующий заголовок, отражающий основное содержание этой главы: «Электрохимические методы получения и механизмы электрохимического осаждения CdSe». В данной главе нет четкой формулировки цели и задач, вытекающих из обзора литературы, в форме выводов и постановки задач;

– Аналогично следовало бы поступить с дежурным названием второй главы «Теоретическая часть», сформулировав заглавие, более четко отражающее ее содержание, например, «Моделирование физико-химических процессов электрохимического осаждения кадмия и селена»;

– Третья глава является важной, но очень короткой (всего 6 страниц), ее можно было бы расширить или сделать частью, например, первой главы. Короткую четвертую главу можно было бы объединить с пятой главой, изменив название, например, так: «Электрохимический синтез CdSe в стационарных и нестационарных условиях»;

– Работа бы существенно выиграла, если бы после каждой главы были приведены краткие выводы и результаты.

2. Не очень понятно, с какой целью в третьей главе (стр. 63) обзор методов исследования наноматериалов представлен одним предложением и ссылкой на работу [131].

3. Оптические фононные частоты, полученные методами КР спектроскопии, представлены без какого-либо теоретико-группового анализа,

который необходим для идентификации кристаллической структуры образцов CdSe.

4. Чем объясняются противоположные тенденции изменения вычисленных значений ширины запрещенной зоны образцов CdSe осажденных на Cu (от 1.64 до 1.62 эВ) и Ti (от 1.64 до 1.71 эВ) подложках при увеличении длительности импульса от 50 до 500 мкс?

9. Общая оценка работы.

Указанные замечания не снижают научной и практической значимости представленных результатов и общей положительной оценки работы. Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, в которой содержится решение важных для физической химии задач: разработки методов высокоэнергетического синтеза полупроводниковых соединений для создания новых функциональных материалов, а также разработки математических моделей, характеризующих процессы в нестационарных условиях при импульсном высоковольтном синтезе бинарных соединений.

Считаю, что диссертационная работа Малий Любови Викторовны «Физико-химические процессы при нестационарном высокоэнергетическом синтезе селенида кадмия» полностью соответствует критериям пункта 9 действующего «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Автор работы, Малий Любовь Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент
профессор кафедры теоретической физики
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Кемеровский государственный
университет» (650000, Россия, г. Кемерово, ул. Красная 6;
(3842) 58-38-85; rector@kemsu.ru; www.kemsu.ru),
доктор физико-математических наук
(02.00.04 – Физическая химия),
профессор



Басалаев Юрий Михайлович
e-mail: ymbas@mail.ru
(3842) 58-06-05

22 ноября 2018 г.

Подпись Ю. М. Басалаева удостоверяю

Ученый секретарь Ученого совета
ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет»,
кандидат химических наук



 Е. А. Баннова