

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.285.23 НА БАЗЕ
Федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего профессионального образования «Уральский федеральный
университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
Министерство образования и науки Российской Федерации
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от **19.11.2015** № 9

О присуждении **Туленину Станиславу Сергеевичу**, гражданство
Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Гидрохимическое осаждение пленок In_2S_3 , In_2Se_3 и халькопиритных структур на их основе» в виде рукописи по специальности 02.00.04 – Физическая химия принята к защите 14.09.2015, протокол № 7, диссертационным советом Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Минобрнауки России, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19; диссовет создан приказом Минобрнауки России 09.11.2012, приказ № 717/нк.

Соискатель Туленин Станислав Сергеевич, 1989 года рождения, в 2011 г. окончил ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по специальности «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники»; в октябре 2015 г. окончил очную аспирантуру ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по специальности 02.00.04 – Физическая химия; работает в должности младшего научного сотрудника кафедры физической и коллоидной химии ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Химико-технологического института ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный

университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Марков Вячеслав Филиппович, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», кафедра физической и коллоидной химии, заведующий кафедрой.

Официальные оппоненты:

Линников Олег Дмитриевич, доктор химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), лаборатория неорганического синтеза, заведующий;

Воронин Владимир Иванович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), лаборатория нейтронных исследований вещества, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж, Воронежская область, в своем положительном заключении, подписанном Семеновым Виктором Николаевичем, доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой общей и неорганической химии, указала, что в целом представленная к защите диссертационная работа Туленина Станислава Сергеевича выполнена на высоком уровне. Диссертация логично построена, ее структура и содержание соответствует целям исследования и поставленным задачам. Автором решены научные задачи - определены условия гидрохимического осаждения In_2S_3 , In_2Se_3 , их совместного осаждения с Cu_2S и Cu_2Se , изучена кинетика осаждения с получением пленок In_2S_3 , In_2Se_3 , установлена взаимосвязь между структурой, морфологией, составом и функциональными свойствами осажденных слоев, проведен химический синтез пленок халькопиритных структур в системах $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ и $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$, выявлены механизмы зарождения и формирования пленок. Автореферат диссертации полностью соответствует ее содержанию. По

своему объему и содержанию, полученным результатам, их научной и практической значимости диссертационная работа соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней ВАК РФ от 24.09.2013, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Туленин Станислав Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Соискатель имеет 49 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 49 работ, опубликованных в рецензируемых научных журналах – 13. Другие публикации по теме диссертации представлены в виде 1 монографии (в соавторстве); 1 патента РФ на изобретение; 2 статей и 32 тезисов докладов, опубликованных научных журналах (2) и материалах всероссийских (21) и международных (11) научных конференций. Общий объем 13.34 п.л./4.03 п.л. – авторский вклад.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Марков В.Ф., Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Кузнецов М.В. Термодинамический анализ условий образования и химическое осаждение твердых растворов замещения в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ // Бутлеровские сообщения. 2011. Т.26. №12. С. 29–36. (0.5 п.л./ 0.13 п.л.)
2. Марков В.Ф., Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Кузнецов М.В., Барбин Н.М. Состав и субмикронная структура химически осажденных пленок $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ // Письма в ЖТФ. 2012. Т.38. №6. С.77–82. (Tech. Phys. Lett. 2012. V. 38. № 3. P. 290.) (0.38 п.л./ 0.08 п.л.)
3. Туленин С.С., Бахтеев С.А., Юсупов Р.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Диаграммы образования пленок In_2S_3 и In_2Se_3 на ситалле в реакциях осаждения по данным потенциометрического титрования // ЖФХ. 2013. Т.87. №10. С.1791–1797. (Rus. J. of Phys. Chem. A. 2013. V.87. №10 P.1771–1777.) (0.44 п.л./ 0.09 п.л.)
4. Марков В.Ф., Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Кузнецов М.В. Состав и структура химически осажденных тонких пленок In_2S_3 // Журнал Поверхность.

Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. №7. С. 42–48. (Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2014. V.8. №4. P.659–665.) (0.44 п.л./ 0.09 п.л.)

5. Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Химически осажденные наноструктурированные слои In_2Se_3 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. Т.11. №4. С. 509–514. (0.38 п.л./ 0.13 п.л.)

6. Туленин С.С., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Третьяков А.В. Кинетика осаждения сульфида индия(III) из винно-гидроксиламинных растворов тиацетамидом // Бутлеровские сообщения. 2015. Т.42. №6. С.124–128. (0.31 п.л./ 0.09 п.л.)

7. Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Влияние отжига на структуру и состав наноструктурированного In_2S_3 // Цветные металлы. 2015. №4. С.28–32. (Tsvetnye Metally (Non-ferrous metals). 2015. №4. P.28–32.) (0.31 п.л./ 0.11 п.л.)

Патент РФ на изобретение:

8. Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Кузнецов М.В. Раствор для гидрохимического осаждения полупроводниковых пленок сульфида индия. Патент на изобретение РФ №2533888. Опубликовано 25.09.14. Бюл. № 33.

Монография:

9. Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Исследование химически осажденных тонких пленок $\text{CuInO}_x\text{S}(\text{Se})_{1-x}$. Состав и структура // Германия : LAP Lambert Academic Publishing. 2013. 142 с. – 2013. – 142 с. (8.88 п.л./ 2.94 п.л.)

На автореферат поступило 8 положительных отзывов: от д.х.н., проф., зав. кафедрой безопасности, жизнедеятельности, экологии и химии ФГБОУ ВПО «Ковровская государственная технологическая академия» **Трифорова Константина Ивановича**; д.х.н., профессора кафедры химии ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», **Молочникова Леонида Самуиловича** (г. Екатеринбург); канд.х.н., доцента кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технический университет»,

Умаровой Наилии Нуриевны; д.т.н., главного научного сотрудника ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, **Халезова Бориса Дмитриевича** (г. Екатеринбург).

Отзывы содержат следующие критические замечания и вопросы: о наличии ряда опечаток и неточностей (Молочников Л.С.); о неустойчивости селеномочевины в водных растворах и соответствии условий получения сульфида и селенида индия их областям образования (Умарова Н.Н.); о влиянии природы подложки на условия осаждения и свойства пленок (Трифонов К.И.).

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что они являются известными специалистами в области рентгеноструктурного анализа (Воронин В.И.), физической химии и кристаллизации неорганических солей из водных растворов (Линников О.Д.), что подтверждается их публикациями в высокорейтинговых научных журналах. **Выбор ведущей организации обосновывается** наличием авторитетной научной школы по получению тонких пленок халькогенидов металлов, в том числе, тонких пленок сульфида меди и индия, методом пиролиза тиомочевинных комплексов и известностью ученых кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета, занимающихся получением многокомпонентных тонкопленочных гетероструктур и моделированием физико-химических процессов в них.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: разработаны рецептуры для гидрохимического осаждения тонких пленок In_2S_3 , In_2Se_3 , слоев $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$ и $\text{Cu}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ с использованием тиацетамида, тиомочевины, селеномочевины и селеносульфата натрия, что позволило получить высокоадгезионные слои и сэндвич-структуры с высокой адгезией к ситалловым, стеклянным, молибденовым подложкам в широком диапазоне температур и концентраций исходных реагентов; **предложены** сульфидный механизм зарождения и роста пленок In_2S_3 , который, предположительно, протекает с учетом частиц

коллоидной серы, и гидроксидная схема зарождения и роста твердой фазы In_2Se_3 ; **доказан** нанокристаллический характер и близкий к стехиометрическому состав химически осажденных пленок In_2S_3 , которые кристаллизуются в кубической структуре $I4_1/amd - D^{19}_{4h}$, пленок In_2Se_3 , кристаллизующихся в гексагональной структуре, пленок CuInS_2 , имеющие халькопиритную структуру, а также нанокристаллический характер слоев $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ и $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$, полученных совместным осаждением сульфидов и селенидов меди и индия.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: **доказана** возможность гидрохимического синтеза пленок сульфида и селенида индия по результатам расчета граничных условий образования твердой фазы и потенциометрического титрования с использованием в качестве осадителей широкого круга халькогенизаторов; **применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использована** комбинация расчетных методов и экспериментальных методов потенциометрии, рентгеновской дифракции, РФЭ-спектроскопии, растровой электронной микроскопии; **изложены** доказательства формирования определенных типов структур тонких пленок In_2S_3 , In_2Se_3 , слоев $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$ и $\text{Cu}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ из водных растворов на подложечном материале в широком интервале концентраций; **раскрыта** природа механизмов зарождения тонких пленок сульфида и селенида индия в винно-гидроксиламинной и виннокислой системах; **изучено** влияние состава ванны для гидрохимического осаждения на структуру, состав и морфологию тонких пленок и порошков полученных халькогенидов металлов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: **разработаны** рабочие рецептуры для гидрохимического осаждения тиоацетамидом в винно-гидроксиламинной системе пленок In_2S_3 , селеномочевинной в виннокислой системе пленок In_2Se_3 , селеносульфатом натрия в гидроксидной системе слоев $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$,

тиомочевинной в трилонатной системе слоев $\text{Cu}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_y\text{O}_{1-y}$; **определены** рабочие параметры отжига сэндвич-структур $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ в атмосфере серы с получением пленок CuInS_2 стехиометрического состава, а также термическая устойчивость пленок и порошков In_2S_3 в интервале температур от 298 до 758 К; **изготовлены** экспериментальные образцы тонкопленочных гетероструктур с использованием гидрохимически осажденных пленок In_2S_3 для преобразования оптического излучения, имеющие фото-ЭДС до 190 мВ.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что достоверность экспериментальных работ обеспечена использованием сертифицированного оборудования (SHIMADZU XRD – 7000, циклотрон Р–7М, спектрометр ESCALAB МК II, Diamond TG-DTA, Mira-3-LMY, SNOL 8.2/1000, ПЭ-5300ВИ) и его программного обеспечения; **теоретические** исследования проведены с использованием программы EQ-5 и традиционного расчета граничных условий с учетом стандартных термодинамических констант; **идеи базируются** как на анализе собственных экспериментальных данных, так и на обобщении имеющихся литературных данных по получению и исследованию тонких пленок сульфидов и селенидов металлов; **использовано** сравнение авторских данных с теоретическими и экспериментальными данными, полученными ранее и представленными в литературе; **установлено, что** авторские результаты исследований тонких пленок халькогенидов индия и меди, полученных гидрохимическим осаждением, хорошо согласуются с литературными данными.

Личный вклад соискателя состоит в постановке задач исследования (совместно с научным руководителем), в выполнении термодинамических расчетов условий образования твердой фазы сульфида и селенида индия, исследовании кинетики их осаждения осуществлении гидрохимического синтеза пленок и проведении их комплексной аттестации по составу, структуре, функциональным свойствам, в обработке экспериментальных данных, полученных с использованием РФЭ-спектроскопии, электронной и атомно-

силовой микроскопии, энергодисперсионного микроанализа, рентгеновского анализа, обратного резерфордского рассеяния, в обработке, анализе и обобщении полученных экспериментальных данных, в подготовке публикаций к печати.

На заседании 19 ноября 2015 г. диссертационный совет принял решение присудить Туленину С.С. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 9 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 19, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель
диссертационного совета

Черепанов Владимир Александрович

Ученый секретарь
диссертационного совета

Неудачина Людмила Константиновна

19.11.15