

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.285.23 НА БАЗЕ
Федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего 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 **26.12.2016** № 20

О присуждении **Федоровой Екатерине Алексеевне**, гражданство Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Гидрохимический синтез пленок со структурой халькопирита CuGaSe_2 и кестерита $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ » по специальности 02.00.04 – Физическая химия принята к защите 20 октября 2016, протокол № 16 диссертационным советом Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Минобрнауки России, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, созданного приказом Минобрнауки России № 717/нк от 09.11.2012.

Соискатель Федорова Екатерина Алексеевна, 1990 года рождения, в 2012 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по специальности «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники»; в 2016 году окончила очную аспирантуру ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по специальности 02.00.04 – Физическая химия; работает в должности ведущего инженера лаборатории печатных плат на кафедре физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор, *Маскаева Лариса Николаевна*, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», кафедра физической и коллоидной химии, профессор.

Официальные оппоненты:

Бамбуров Виталий Григорьевич, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Российской академии наук, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), лаборатория химии соединений редкоземельных элементов, главный научный сотрудник;

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

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», г. Воронеж, в своем положительном заключении, подписанном *Семеновым Виктором Николаевичем*, доктором химических наук, заведующим кафедрой общей и неорганической химии, указала, что диссертация Федоровой Екатерины Алексеевны представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задач, имеющих существенное значение в области гидрохимического осаждения тонкопленочных селенидов металлов, применяемых в микро- и оптоэлектронике, а также в качестве поглощающих слоев для преобразователей солнечной энергии. Научные публикации и автореферат полностью отражают содержание и основные выводы диссертации. Диссертационная работа по своей тематике, содержанию, объему выполненной работы, актуальности, полученным результатам, их научной и практической значимости **полностью**

соответствует паспорту заявленной специальности **02.00.04 – «Физическая химия»** и отвечает требованиям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 с изменением от 21.04.2016 № 335, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор работы, Федорова Екатерина Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности **02.00.04 – Физическая химия**.

Соискатель имеет 33 опубликованных работы, в том числе по теме диссертации 21 работа, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, 8. Другие публикации по теме диссертации представлены в виде 1 статьи и 12 тезисов докладов, опубликованных в научном журнале (1); в материалах региональных (1), всероссийских (6) и международных (5) научных конференций. Общий объем 11.4 п.л. / 3.5 п.л. – авторский вклад.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

1. Туленин С.С., Марков В.Ф., Федорова Е.А., Левашова Е.В., Маскаева Л.Н., Кузнецов М.В. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия пленок CuGaSe_2 , полученных гидрохимическим осаждением // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30. № 4. С. 105–112. (0.9 п.л. / 0.15 п.л.)

2. Федорова Е.А., Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Кузнецов М.В., Чуфаров А.Ю. Состав и морфология химически осажденных пленок $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$ // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 4. С. 489–495. (0.8 п.л. / 0.13 п.л.)

3. Туленин С.С., Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Спивак Ю.М., Мошников В.А., Марков В.Ф. Микроструктура гидрохимически осажденных пленок Cu-Ga-Se // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2013. № 3. С. 13–19. (0.8 п.л. / 0.13 п.л.)

4. Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Мошников В.А., Пермяков Н.В. Фрактальный анализ АСМ-изображений химически осажденных пленок Cu-Ga-Se // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. № 4. С. 547–552. (0.7 п.л. / 0.14 п.л.)

5. Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Пленки Cu_{2-x}Se : термодинамический анализ условий образования, синтез, состав, морфология // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38. № 6. С. 81–87. (0.8 п.л. / 0.27 п.л.)

6. Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Мокроусова О.А. Термодинамическая оценка условий образования Ga_2Se_3 гидрокхимическим осаждением // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. № 6. С. 33–40. (0.9 п.л. / 0.23 п.л.)

7. Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Ермаков А.Н., Самигулина Р.Ф. Гидрокхимический синтез и термическая устойчивость нанокристаллических пленок и осадков селенида меди (I) // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 11. С. 1432–1438 (Fedorova E.A., Maskaeva L.N., Markov V.F., Ermakov A.N., Samigulina R.F. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015. Vol. 60. № 11. P. 1311–1316). (0.8 п.л. / 0.16 п.л.)

8. Федорова Е.А., Бахтеев С.А., Маскаева Л.Н., Юсупов Р.А., Марков В.Ф. Моделирование равновесных процессов в системе « $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ » // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 6. С. 944–949 (Fedorova E.A., Bakhteev S.A., Maskaeva L.N., Yusupov R.A., Markov V.F. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. Vol. 90. № 6. P. 1274–1279). (0.7 п.л. / 0.14 п.л.)

На автореферат поступило 9 положительных отзывов:

• От заслуженного деятеля науки РФ, д.х.н., проф. кафедры «Безопасность жизнедеятельности, экологии и химии» ФГБОУ ВПО «Ковровская государственная технологическая академия имени В.А. Дегтярева» (г. Ковров) **Трифонов Константин Ивановича**. Отзыв содержит 3 вопроса:

1. Каким прямым экспериментальным методом подтверждается образование полиядерных комплексных форм и малорастворимых соединений металлов, установленных с использованием компьютерного моделирования (с. 12, 18)?

2. Как соотносится оценка содержания Ga_2Se_3 , проведенная с учетом правила Вегарда, в слое твердого раствора $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$ (6,9 моль/л, с. 14) с экспериментальными данными содержания галлия (15,71 ат.%, с. 15)? Следует приводить содержание одинаковых форм соединения металла и использовать одни и те же единицы концентрации.

3. Чем объясняется существенное снижение роста толщины пленки селенида олова во второй фазе (0,01 нм/с) по сравнению с первой (быстрой, скорость ~0,06 нм/с) – с. 16?

• От д.х.н., зав. лабораторией Физико-химических методов анализа ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург) **Полякова Евгения Валентиновича**. Отзыв содержит 2 вопроса:

1. В автореферате приводятся границы термической устойчивости для индивидуальных селенидов, но не для их производных – многокомпонентных пленок. Предполагается что они такие же?

2. Из автореферата не понятно, влияет ли толщина пленки на ширину запрещенной зоны?

• От д.х.н., доцента кафедры «Общая и неорганическая химия» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технических университет» **Кондратюка Игоря Мирославовича**. Отзыв содержит одно замечание:

По существу работы замечаний нет, но, как и в каждой работе, встречаются неудачные обороты, например: «Для математического описания равновесий... использовали потенциметрическое титрование», лучше было бы написать: «использовали результаты потенциметрического титрования».

• От д.х.н., проф., зав. кафедрой «Химическая технология и вычислительная химия» ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» **Толчева Александра Васильевича**. Отзыв содержит одно замечание:

По содержанию автореферата имеется замечание в виде пожелания: выводы по работе, на наш взгляд, излишне конкретизированы, т.е. содержат большое количество цифровых значений, что затрудняет понимание основных закономерностей, полученных автором.

• От к.х.н., доцента кафедры «Аналитическая химия, сертификация и менеджмент качества» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» **Умаровой Наири Нуриевны**. Отзыв содержит два вопроса:

1. Селеномочевина неустойчива в водном растворе в присутствии кислорода воздуха. За счет чего обеспечивалось постоянство ее концентрации в реакционной смеси при получении пленок?

2. На стр. 18 авторсферата (рис. 8) следует писать не «граничные условия», а «области образования»..., рассчитанные с помощью математической модели. Соответствуют ли они областям образования пленок?

- От д.х.н., с.н.с., вед.н.с. объединенного физико-химического центра ИХР РАН и ИГХТУ ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново) **Батова Дмитрия Вячеславовича**. Отзыв содержит 2 вопроса:

1. Непонятно сформулировано положение 1, выносимое на защиту (с. 7): Расчет констант нестойкости гидроксокомплексов и констант динамического равновесия малорастворимых соединений меди (II), олова (II), цинка, галлия на основе потенциометрического титрования и моделирования равновесий в реакционных системах сложного состава “соль металла – лиганд – селеносульфат натрия”. На защиту выносятся новая методика расчета или результаты расчета констант с использованием известной методики? Применение потенциометрического титрования и моделирования равновесий – давно известный подход.

2. Из текста автореферата не ясно, какими причинами был обусловлен выбор исследованных в работе последовательностей нанесения прекурсорных слоев селенидов металлов: $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}-\text{SnSe}-\text{ZnSe}-\text{SnSe}$, $\text{SnSe}-\text{Cu}_{1,8}\text{Se}-\text{SnSe}-\text{ZnSe}-\text{SnSe}$, $\text{ZnSe}-\text{SnSe}-\text{Cu}_{1,8}\text{Se}-\text{SnSe}$ (с. 19) с учетом того, что искомая структура кестерита получается только в одном случае?

- От д.х.н., проф. кафедры «Физическая электроника» ФГАОУ ВО «Южно-уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» (г. Челябинск) **Клещева Дмитрия Георгиевича**. Отзыв без замечаний.

- От д.х.н., зав. лабораторией Неорганического синтеза ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург) **Линникова Олега Дмитриевича**. Отзыв содержит 3 вопроса и одно замечание:

1. В тексте автореферата используется термин «константы динамического равновесия малорастворимых соединений». Поясните, пожалуйста, что имеется в виду под этим понятием? Известны константы диссоциации, равновесия, произведение растворимости. Что такое «константы динамического равновесия малорастворимых соединений»?

2. К сожалению, в автореферате отсутствует описание экспериментальной установки. В результате, непонятно как была расположена подложка в растворе (вертикально, горизонтально или под углом)?

3. Можно ли по результатам проведенных исследований определить, каким образом формировался слой осаждаемого (кристаллизуемого) соединения на подложке? Что это было: прямое зарождение кристаллов на поверхности чужеродной подложки или образование кристаллов в растворе с последующей адсорбцией на поверхности подложки?

4. На рис. 2 автореферата нет обозначений пиков, принадлежащих Cu^+ и Cu^{2+} , что затрудняет его анализ.

• От к.х.н., ст.н.с. лаборатории фотоэлектрофизики ФГБУН Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка) **Гапановича Михаила Вячеславовича**. Отзыв содержит два замечания:

1. Название диссертации «Гидрохимический синтез пленок со структурой халькопирита CuGaSe_2 и кестерита $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ». Однако, если судить по автореферату, большая ее часть посвящена исследованию синтеза бинарных халькогенидов, а не соединений, указанных в названии. При этом формула полученной кестеритной пленки ($\text{Cu}_{1.82}\text{Zn}_{1.01}\text{Sn}_{0.95}\text{Se}_4$) не соответствует указанной в названии диссертации ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$).

2. Для анализа фазового состава четверных соединений в диссертации используется метод РФА. Однако установить их фазовый состав только данным методом сложно ввиду схожести дифрактограмм кестеритной фазы и ряда бинарных халькогенидов. Для более достоверного анализа фазового состава получаемых пленок наряду с РФА их обычно дополнительно исследуют таким методом как рамановская спектроскопия.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что они являются известными специалистами в области синтеза, физикохимии и технологии неорганических материалов (Бамбуров В.Г.) и рентгеноструктурного анализа (Воронин В.И.), что подтверждается их публикациями в высокорейтинговых научных журналах. **Выбор ведущей организации обосновывается** наличием авторитетной научной школы по получению тонких пленок халькогенидов металлов 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 *разработана* технология целенаправленного гидрохимического синтеза соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ со структурой кестерита, твердых растворов замещения $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$, индивидуальных селенидов меди (I), олова (II) и цинка из экологически безопасных реакционных ванн; *предложена* математическая модель и *проведен* расчет ионных равновесий в системе “ $\text{Me}^{n+} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ ” ($\text{Me}^{n+} - \text{Cu}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}$) в диапазоне pH 0–14 с определением областей формирования полиядерных гидроксокомплексов и малорастворимых соединений меди (II), олова (II), цинка и галлия; *доказана* возможность синтеза сэндвич-структур $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, твердых растворов замещения $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$ и полупроводниковых пленок Cu_{1-x}Se , SnSe , ZnSe определенной структуры, типом проводимости и оптической шириной запрещенной зоны с применением простого, сравнительно недорогого гидрохимического осаждения.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: *доказана* перспективность использования гидрохимического синтеза для получения соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ кестеритной структуры, твердых растворов замещения $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$, индивидуальных тонкопленочных слоев селенидов меди (I), олова (II) и цинка; *применительно к проблематике диссертации результативно* (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) *использован* комплекс расчетных методов и экспериментальных

методик исследований; *изложены* доказательства формирования определенных типов структур пленок $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, SnSe , ZnSe , $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ из водных растворов на подложечном материале в широком интервале концентраций; *раскрыты* проблемы получения трехкомпонентных соединений на основе селенидов меди (I) и галлия, а также однофазных пленок со структурой кестерита; *изучено* влияние условий гидрохимического осаждения на структуру, состав и морфологию тонких пленок рассматриваемых селенидов металлов; *проведена модернизация* существующего термодинамического расчета граничных условий образования халькогенидов и гидроксидов металлов, позволяющего с большей точностью определить концентрационные области формирования исследуемых твердых фаз.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: *разработаны* условия и регламент двухстадийного способа получения четырехкомпонентных пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ кестеритной структуры, который может быть *рекомендован к использованию* в качестве перспективной низкотемпературной технологии создания поглощающих слоев в преобразователях солнечного излучения; *определены* границы температурной устойчивости, дырочный тип проводимости и значения оптической ширины запрещенной зоны гидрохимически осажденных тонкопленочных слоев индивидуальных селенидов меди (I), олова (II) и цинка, которые *необходимо учитывать* при использовании их в приборах опто- и наноэлектроники; по результатам математического моделирования данных потенциометрического титрования растворов солей металлов щелочью *рассчитаны* константы нестойкости полиядерных гидроксокомплексов и константы динамического равновесия ряда труднорастворимых соединений меди (II), олова (II), цинка и галлия, которые могут быть *рекомендованы к использованию* в качестве справочных величин; *представлена* методика расчета концентрационных областей образования селенидов меди (I), олова (II), цинка и галлия в водных растворах селеносульфата натрия с учетом моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов и труднорастворимых соединений металлов,

которые могут быть *использованы* для уточнения граничных условий образования твердой фазы селенидов металлов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что для *экспериментальных работ* она обеспечена использованием сертифицированного оборудования: дифрактометра Shimadzu XRD-7000, спектрометра ESCALAB MK II, растровых электронных микроскопов MIRA3LMV и JEOL JSM-5900 LV с приставкой для энергодисперсионного анализа (EDS Inca Energy 250), сканирующего зондового микроскопа Ntegra Terra, спектрофотометра Shimadzu UV-3600, оснащенного приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой, а также высокой воспроизводимостью результатов исследования. *Теоретические положения* согласуются с данными, приведенными в научной литературе по теме диссертации; *идеи базируются* как на анализе собственных экспериментальных данных, так и на обобщении имеющегося передового опыта по получению и исследованию тонких пленок селенидов и сульфидов металлов. *Использовано* сравнение авторских данных с теоретическими и экспериментальными данными, полученными ранее и представленными в литературе; *установлено* качественное совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках по рассматриваемой тематике. В работе *использован* комплекс современных взаимодополняющих инструментальных физико-химических методов исследования элементного и фазового составов, кристаллической структуры, морфологических особенностей, оптических и полупроводниковых характеристик анализируемых тонких пленок селенидов металлов.

Личный вклад соискателя состоит в выполнении термодинамических расчетов, проведении потенциометрического титрования, разработке лабораторной методики синтеза тонких пленок $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$, SnSe , ZnSe , $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$, определении регламента отжига прекурсорных пленок для получения соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ со структурой кестерита. При непосредственном участии автора проведена комплексная аттестация синтезированных полупроводниковых материалов, а также лично им проанализированы, систематизированы и интерпретированы данные,

полученные посредством математического моделирования результатов потенциометрического титрования, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, энергодисперсионного микроанализа, оптической спектрофотометрии. Обсуждение и подготовка к публикации полученных результатов проводились совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Выбор направления исследования, постановка целей и задач проводились совместно с научным руководителем.

На заседании 26 декабря 2016 г. диссертационный совет принял решение присудить Федоровой Е.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 10 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за 17, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель

диссертационного совета

Черепанов Владимир Александрович

Ученый секретарь

диссертационного совета

Неудачина Людмила Константиновна

26.12.2016 г.

