

## СВЕДЕНИЯ О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертационный совет Д 212.267.23, созданный на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», извещает о результатах состоявшейся 24 декабря 2018 года публичной защиты диссертации Малий Любови Викторовны «Физико-химические процессы при нестационарном высокоэнергетическом синтезе селенида кадмия» по научной специальности 02.00.04 – Физическая химия на соискание учёной степени кандидата химических наук.

На заседании присутствовали 17 из 25 членов диссертационного совета, из них 9 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

- |  |          |
|--|----------|
| 1. Мамаев А. И., доктор химических наук, профессор,<br>председатель диссертационного совета,               | 02.00.04 |
| 2. Водянкина О. В. доктор химических наук, профессор,<br>заместитель председателя диссертационного совета, | 02.00.04 |
| 3. Борило Л. П., доктор технических наук, профессор,<br>заместитель председателя диссертационного совета,  | 02.00.01 |
| 4. Кузнецова С. А., кандидат химических наук, доцент,<br>ученый секретарь диссертационного совета,         | 02.00.01 |
| 5. Баранникова С. А., доктор физико-математических наук, доцент,   | 02.00.01 |
| 6. Коботаева Н. С., доктор химических наук,<br>старший научный сотрудник,                                  | 02.00.04 |
| 7. Козик В. В., доктор технических наук, профессор,  | 02.00.01 |
| 8. Коршунов А. В., доктор химических наук, доцент,   | 02.00.01 |
| 9. Курзина И. А., доктор физико-математических наук, доцент,   | 02.00.01 |
| 10. Майер Г. В., доктор физико-математических наук, профессор,   | 02.00.04 |
| 11. Малиновская Т. Д., доктор химических наук, профессор,  | 02.00.01 |
| 12. Манжай В. Н., доктор химических наук,<br>старший научный сотрудник,                                    | 02.00.04 |
| 13. Отмахов В. И., доктор технических наук, профессор,   | 02.00.04 |
| 14. Паукштис Е. А., доктор химических наук,<br>старший научный сотрудник,                                  | 02.00.04 |
| 15. Сачков В. И., доктор химических наук, доцент,  | 02.00.01 |
| 16. Смагин В. П., доктор химических наук, доцент,  | 02.00.04 |
| 17. Соколова И. В., доктор физико-математических наук, профессор,  | 02.00.04 |

**Заседание провела заместитель председателя диссертационного совета доктор химических наук, профессор Водянкина Ольга Владимировна.**

По результатам защиты диссертации тайным голосованием (результаты голосования: за присуждение учёной степени – 17, против – нет, недействительных бюллетеней – нет) диссертационный совет принял решение присудить Л. В. Малий учёную степень кандидата химических наук.

**Заключение диссертационного совета Д 212.267.23,  
созданного на базе федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»  
Министерства образования и науки Российской Федерации,  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук  
аттестационное дело № \_\_\_\_\_**

решение диссертационного совета от 24.12.2018 № 25

О присуждении **Малий Любови Викторовне**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Физико-химические процессы при нестационарном высокоэнергетическом синтезе селенида кадмия»** по специальности **02.00.04** – Физическая химия принята к защите 19.10.2018 (протокол заседания № 22) диссертационным советом **Д 212.267.23**, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства науки и высшего Российской Федерации (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, приказ о создании диссертационного совета № 748/нк от 22.06.2016).

Соискатель **Малий Любовь Викторовна**, 1988 года рождения.

В 2011 г. соискатель окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

В 2014 г. соискатель очно окончила аспирантуру федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Работает в должности младшего научного сотрудника научно-инновационного образовательного центра «Микроплазменные технологии» в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета и в научно-инновационном образовательном центре «Микроплазменные технологии» научного управления федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, **Мамаев Анатолий Иванович**, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», научно-инновационный образовательный центр «Микроплазменные технологии», директор; по совместительству – кафедра аналитической химии, заведующий кафедрой.

Официальные оппоненты:

**Руднев Владимир Сергеевич**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, лаборатория плазменно-электролитических процессов, заведующий лабораторией;

**Басалаев Юрий Михайлович**, доктор физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кемеровский государственный университет», кафедра теоретической физики, профессор

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук**, г. Екатеринбург, в своем положительном отзыве, подписанном **Филатовым Евгением Сергеевичем** (доктор химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория расплавленных солей, главный научный сотрудник), **Кротовым Владимиром Евгеньевичем** (кандидат химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория расплавленных солей, ведущий научный сотрудник), **Зайковым Юрием Павловичем** (доктор

химических наук, профессор, ученый совет, председатель), указала, что получение функциональных материалов на основе халькогенидов металлов, в частности селенида кадмия, включает ряд сложных и дорогостоящих методов их синтеза, а более простой электролитический метод осаждения характеризуется низким качеством осадка и низкой скоростью осаждения, поэтому актуальность разработки нового высоковольтного импульсного метода электроосаждения для увеличения скорости синтеза не вызывает сомнений. Соискателем впервые разработан подход к описанию физико-химических процессов в приэлектродном слое при высоковольтном импульсном осаждении селенида кадмия на основании решения уравнения нестационарной диффузии. Впервые 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 котором 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.

Соискатель имеет 24 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 13 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 2 работы (в зарубежном научном журнале, входящем в Web of Science, опубликована 1 работа; в российском научном журнале, переводная версия которого входит в Web of Science, опубликована 1 работа), в сборниках материалов конференций, представленных в зарубежных изданиях, входящих в

Web of Science, опубликовано 2 работы, в сборниках материалов международных (из них 4 зарубежные конференции) и всероссийских научных конференций опубликовано 9 работ. Общий объем работ – 2,22 а.л., авторский вклад – 1,67 а.л.

Наиболее значительные работы по теме диссертации, опубликованные в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. **Малий Л. В.** Структурные и оптические свойства гетероструктур CdSe/TiO<sub>2</sub>, полученных импульсным высоковольтным методом / Л. В. Малий, А. И. Мамаев, В. А. Мамаева // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т. 60, № 10. – С. 135–139. – 0,29 / 0,22 а. л.

*в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:*

**Maliy L.** Structural and optical properties of CdSe/TiO<sub>2</sub> heterostructures produced by high-voltage pulse method / L. Maliy, A. Mamaev, V. Mamaeva // Russian Physical Journal. – 2018. – Vol. 60, No. 10. – P. 1798–1802. – DOI: 10.1007/s11182-018-1284-y.

2. **Maliy L.** Electrochemical high-energy deposition of CdSe nanostructures: modelling, synthesis and characterization / L. Maliy, A. Mamaev, V. Mamaeva // Journal of Applied Electrochemistry. – 2017. – Vol. 47, is. 9. – P. 1073–1082. – DOI: 10.1007/s10800-017-1106-x. – 0,8 / 0,65 а. л. (Web of Science).

*Статьи в сборниках материалов конференций, представленных в зарубежных изданиях, входящих в Web of Science или Scopus:*

3. Zarubina O. N. Interfacial Reactions in the System of MnTe–H<sub>2</sub>O / O. N. Zarubina, G. M. Mokrousov, **L. V. Maliy** // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 670 : Multifunctional Chemical Materials and Technologies (MCMT-2015): collection of selected, peer reviewed papers from the International Scientific Conference. Tomsk, Russia. May 21–22, 2015. – P. 113–117. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.670.113. – 0,25 / 0,13 а. л. (Scopus).

4. **Maliy L.** Thermodynamic Stability and Interfacial Reactions of CdS, ZnS and Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S in Aqueous Solution / L. Maliy, G. Mokrousov // Solid State Phenomena. – 2013. – Vol. 194 : 18<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements

(SCTE 2012). Lisbon, Portugal, March 31 – April 05, 2012. – Lisbon, 2012. – P. 175–178. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.194.175. – 0,29 / 0,22 а. л. (Web of Science).

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

На автореферат поступили 3 положительных отзыва. Отзывы представили: 1. **В. И. Калита**, д-р техн. наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией физикохимии и технологии покрытий Института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва. 2. **А. Н. Жиганов**, д-р техн. наук, проф., директор Центра по быстрой энергетике Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», *без замечаний*. 3. **В. А. Новоженев**, д-р хим. наук, профессор кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета, г. Барнаул, *с замечанием*: автор разработала новый достаточно интересный метод синтеза селенида кадмия, но не произвела защиту интеллектуальной собственности оформлением патента.

Авторы отзывов на автореферат отмечают, что поиск и создание высокоэффективных процессов для целенаправленного синтеза бинарных соединений и твердых растворов, выяснение корреляции между составом, структурой и свойствами соединений представляют значительный интерес для химии твердого состояния и являются актуальной задачей в связи с необходимостью создания реальных оптоэлектронных устройств. Выбор автором CdSe в качестве объекта исследования является удачным, поскольку материалы на основе CdSe имеют высокую светочувствительность в видимом диапазоне и представляют интерес для использования в солнечных элементах и оптоэлектронике. В работе автором решена научная задача, имеющая существенное значение для отрасли химических наук. Впервые разработан комплексный подход к описанию электрохимических процессов при катодном осаждении бинарного полупроводникового соединения в условиях нестационарной диффузии, позволяющий рассчитать энергетические потоки и

границы зоны электрохимической реакции на границе катод – раствор. Разработан способ электрохимического синтеза нанокристаллического CdSe высоковольтным импульсным осаждением из раствора серной кислоты на металлические и оксидные подложки. Получаемые осадки исследованы набором современных методов, что является ценным и делает достоверными полученные результаты. К достоинствам работы следует отнести учет всех значимых факторов, влияющих на процесс синтеза и установление пределов их изменения. Определены условия получения стехиометрических осадков CdSe. Установлено, что увеличение длительности импульса напряжения от 10 до 500 мкс приводит к увеличению ширины запрещенной зоны получаемого CdSe от 1,61 до 1,71 эВ. Полученные автором результаты являются новыми, а выводы и рекомендации представляют научную и практическую ценность. Разработка способа электрохимического синтеза определит реализацию работы в инженерной практике, поскольку предложенный метод позволяет решить ряд важных практических проблем электрохимического синтеза полупроводников: значительно уменьшить время синтеза, уменьшить концентрацию используемых растворов, упростить контроль стехиометрии.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что **В. С. Руднев** является известным специалистом в области разработки физико-химических основ метода формирования сложных многокомпонентных покрытий под действием импульсных токов высокой плотности, исследований процессов роста и структуры покрытий на титановых и оксидных подложках; **Ю. М. Басалаев** является признанным специалистом в области физики и физикохимии многокомпонентных полупроводниковых соединений и твердых растворов, в том числе на основе соединений селена и кадмия, исследований строения и физико-химических свойств идеальных и дефектных полупроводниковых соединений; **Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН** известен научными достижениями в области электрохимического синтеза различных веществ, включая полупроводники, исследования морфологии, микроструктурных особенностей и физико-химических свойств, а также

фундаментальных исследований нуклеации и закономерностей роста кристаллитов в процессах электрокристаллизации веществ и соединений, включая моделирование процессов фазообразования.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

*разработана новая идея, обогащающая научную концепцию электрохимического синтеза, состоящая в воздействии на электродную систему короткими импульсами высокого напряжения для значительного увеличения и поддержания на высоком уровне тока осаждения и решения проблемы падения тока и прекращения роста осадка при синтезе полупроводниковых веществ;*

*предложен нетрадиционный подход к электрохимическому осаждению веществ, который позволил разработать новый способ высокоэнергетического синтеза бинарного полупроводникового соединения;*

*доказано наличие закономерностей влияния параметров высоковольтного импульсного воздействия (длительности и частоты импульса напряжения) на структурные и оптические свойства синтезируемого CdSe.*

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

*доказаны положения, вносящие вклад в расширение представлений о нестационарных физико-химических процессах и заключающиеся в решении уравнения нестационарной диффузии и моделировании процессов массопереноса в приэлектродном слое при высокоэнергетическом электрохимическом синтезе селенида кадмия;*

*применительно к проблематике диссертации результативно использованы численные методы, позволившие решить сложные дифференциальные уравнения и осуществить моделирование на основе их решения, впоследствии получившее экспериментальное подтверждение;*

*изложены условия, позволяющие минимизировать влияние конвективной диффузии на плотность тока в диффузионном слое, факторы, влияющие на выравнивание диффузионных потоков компонентов бинарного соединения для управления его стехиометрией, и ожидаемые тенденции в изменении структурных*

свойств получаемого осадка в зависимости от параметров высоковольтного импульсного воздействия (длительности и частоты импульса напряжения);

*изучен генезис процесса* высокоэнергетического синтеза бинарного соединения CdSe путем математического моделирования процессов массопереноса в нестационарных условиях и расчета энергетики реакционной зоны образования CdSe;

*проведена модернизация* существующего расчета термодинамической стабильности бинарного соединения CdSe путем учета вклада изменения энергии Гиббса в результате различных реакций образования и разрушения соединения CdSe.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

*определены перспективы практического использования* разрабатываемого метода синтеза, заключающиеся в значительном сокращении времени синтеза, улучшении структурных характеристик осадка без дополнительной обработки и экспрессном контроле над составом осадка для получения функциональных материалов с заданными свойствами;

*создан способ* высоковольтного импульсного синтеза наноструктурированных бинарных полупроводниковых соединений из водного раствора при обычных внешних условиях.

**Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования.** Результаты диссертационной работы могут быть использованы в научно-исследовательских организациях: Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина, Университет ИТМО, Институт химии ДВО РАН, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Институт неорганической

химии им. А. В. Николаева СО РАН, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН и других. Результаты исследования могут быть использованы российскими производственными компаниями в области получения новых оптически активных композитных материалов и покрытий, такими как: АО «ЛОМО», Санкт-Петербург, НПК «МакроОптика», Москва, ООО «НН Оптика», г. Дзержинск, Нижегородская обл.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

*экспериментальные результаты получены* на современном оборудовании, включая исследования на потенциостате-гальваностате IPC-Pro («НПФ «Вольта», Россия), растровом электронном микроскопе-микроанализаторе TM-3000 (Hitachi, Япония) с приставкой энергодисперсионного микроанализатора QUANTAX 70 (Bruker, США), микроскопе Vega3 SBH (Tescan, Чехия), рентгеновском дифрактометре MiniFlex (Rigaku, Япония), рамановском конфокальном микроскопе inVia (Renishaw, Великобритания), спектрофотометре Cary 100SCAN (Varian, США);

*теория построена на известных фактах* физической химии и *согласуется* с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации;

*идея базируется на анализе* информации о механизме электрохимического осаждения селенида кадмия, анализе функциональных свойств получаемых осадков CdSe в зависимости от параметров синтеза, а также перспективности применения высокоэнергетического воздействия для модернизации процесса электрохимического синтеза бинарных полупроводниковых соединений и улучшения их структурных свойств.

**Личный вклад соискателя состоит в:** анализе литературных источников, проведении теоретических расчетов, выборе методик и проведения синтеза образцов CdSe, непосредственном участии соискателя в получении, обработке и интерпретации экспериментальных данных, подготовке основных публикаций по выполненной работе, участии в постановке цели и задач, обсуждении результатов исследований и формулировании выводов.

Диссертация отвечает критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней для диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, и, в соответствии с пунктом 9 Положения, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, связанной с теоретическим исследованием закономерностей получения бинарного соединения CdSe в нестационарных условиях при лимитирующей диффузионной стадии процесса и установлением экспериментальных условий высоковольтного импульсного синтеза нанокристаллических стехиометрических осадков CdSe, имеющей значение для развития физической химии.

На заседании 24.12.2018 диссертационный совет принял решение присудить **Малий Л. В.** ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 9 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 17, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя  
диссертационного совета

Водянкина Ольга Владимировна

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Кузнецова Светлана Анатольевна

24.12.2018

