

## УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной деятельности и  
Интеграции с производством  
ФГБОУ ВО «КНИТУ»  
д-р техн. наук, профессор

 \* Абдуллин И.А.  
« 5 » декабря 2016 г

## ОТЗЫВ

Ведущей организации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

на диссертацию Кирсанова Алексея Юрьевича «Имитационное моделирование процесса гидрохимического осаждения пленок твердых растворов халькогенидов металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия».

Применение математического моделирования для описания сложных химических процессов является актуальной задачей современной науки. Рассмотренный в диссертационной работе подход к построению модели процесса гидрохимического осаждения твердых растворов халькогенидов металлов позволяет оптимизировать свойства синтезируемых функциональных материалов при помощи управления их составом, что, несомненно, вносит вклад в управление процессами изготовления активных элементов сенсоров и солнечных элементов. Данный подход при выборе рецептуры синтеза как индивидуальных, так и смешанных халькогенидов металлов в водной среде предоставляет возможность получения полупроводниковых материалов с заданными свойствами. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы, включающего 117 наименований. Она изложена на 132 страницах машинописного текста, включая 12 таблиц и 39 рисунков.

Во введении обосновывается актуальность темы, описаны научная новизна и значимость результатов, а также структура работы и ее апробация.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, который посвящен способам получения пленок халькогенидов металлов и применению компьютерного моделирования для описания химических процессов.

Вторая глава посвящена обзору используемых методов исследования, процедурам проведения гидрохимического осаждения и вычислительного эксперимента.

Третья глава включает описание факторов, влияющих на протекание процесса синтеза тонких поликристаллических пленок сульфидов и селенидов металлов. Приведена математическая формализация данных факторов. Описан двух стадийный подход к вычислительному эксперименту, выключающий выбор материального баланса соединений и расчет их констант устойчивости. Для расчетов использован пакет прикладных программ VASP и собственные программы автора.

Четвертая глава содержит результаты применения разработанной имитационной модели к описанию процесса синтеза в системах PbS-CdS, PbS-Ag<sub>2</sub>S, PbS-CuS. Приведено сопоставление результатов моделирования с характеристиками серий контрольных образцов.

В пятой главе представлены результаты компьютерного моделирования процесса гидрохимического осаждения твердых растворов PbSe-SnSe. Построена зависимость вхождения замещающего компонента (Sn) в состав твердого раствора и подтверждено формирование твердых растворов Sn<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>Se путем замещения ионов свинца в решетке PbSe.

Полученные в работе Кирсанова А.Ю. данные квалифицируются как надежные и достоверные, а сделанные на их основе выводы и заключения являются обоснованными. Представленные в диссертационной работе расчетные и экспериментальные данные, выполненные с использованием различных методов исследования, моделирование процесса синтеза твердых растворов халькогенидов металлов и результаты исследования обладают несомненной научной новизной. Работа Кирсанова А.Ю. дает новую информацию о механизме и кинетике формирования тонких пленок халькогенидов металлов в процессе гидрохимического синтеза.

К новым и научно значимым результатам относятся:

1. Компьютерная модель образования и агрегативного роста пленок халькогенидов металлов методом гидрохимического осаждения описывающая пошаговое описание состояния вещества в реакторе в любой момент времени синтеза. Компьютерная модель позволяет а priori прогнозировать с условия получения твердых растворов замещения заданного состава с достаточной надежностью. Например, для системы Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S усредненное расхождение теории и эксперимента составляет 11%.

2. Впервые расчётным путем показана возможность получения гидрохимическим методом синтеза сильно пересыщенных твердых растворов замещения для исследованных в работе систем и представлены оптимальные условия синтеза. На практике пересыщенные твердые растворы замещения часто наблюдают экспериментально многие исследователи.

3. Особенно важными являются пункты 5 и 6 (стр. 8) новизны диссертационной работы, а также учет изменяющейся поверхности синтезируемой тонкой пленки, являющейся катализатором процесса.

Научная значимость данного исследования подтверждается тем, что оно проводилось в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 4.1270.2014/К “Разработка физико-химических основ и алгоритма коллоидно-химического синтеза пленок халькогенидов металлов для фотоники и сенсорной техники” (2014-2016 гг.) и Постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006 (2014-2016 г.г.).

Диссертация прошла хорошую апробацию на российских и международных конференциях, по теме работы опубликовано 8 научных статей в журналах из списка ВАК.

По содержанию работы имеются следующие **замечания**:

1. Работа написана понятным языком без существенных погрешностей. Имеются небольшие погрешности, например, на стр. 16, 17.

2. В первой главе имеются разрывы в последовательности нумерации ссылок на источники литературы, например, на стр. 21 с номера 32 на 66 и стр. 24 с номера 37 на 69.

3. На рис. 4.4 есть символы координат, а на рис. 13 их нет.

4. Расчет областей совместного образования сульфидов свинца и меди проведен по упрощенной модели (см. рис. 4.20).

5. Комплексообразующий агент при гидрохимическом синтезе тонких пленок необходим не для замедления процесса образования твердой фазы и уменьшения свободной концентрации ионов металла в реакционной системе (стр. 13), а для увеличения общей концентрации соединений в растворенной форме и предотвращения образования большого количества твердой фазы в начальной стадии процесса.

6. Название рис. 1.1 (стр. 33) необходимо назвать: «Концентрации исходных реагентов и промежуточных соединений».

7. В разделе 4.1.2 при моделировании состава твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$  не учитываются концентрации  $OH^-$  и  $NH_3$ . Их необходимо учитывать в уравнениях материального баланса.

8. Также в уравнениях материального баланса необходимо учитывать концентрацию катионов калия или натрия поскольку они сильно влияют на свойства синтезируемых соединений.

**вопросы:**

1. Как писать глобулей или глобул (стр. 117)?

2. Как объяснить экспериментальный факт, что за счет ионного обмена можно достичь в соединении  $Ag_xPb_{1-x}S$   $X > 0.9$ , а гидрохимическим методом только  $X < 0.13$ ?

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке работы Кирсанова А.Ю., которая представляет собой законченное исследование, применение которого позволит значительно расширить сферы и эффективность применения функциональных тонкопленочных материалов на основе твердых растворов халькогенидов металлов, получаемых методом гидрохимического осаждения.

Таким образом, представленная к защите диссертационная работа Кирсанова Алексея Юрьевича является самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой. Результаты, представленные в работе актуальны, достоверны, имеют научную и практическую значимость. Защищаемые положения и выводы обоснованы, а поставленные цели достигнуты. Работа соответствует требованиям п.9-14, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013, а ее автор Кирсанов Алексей Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия отрасли «Химические науки».

Отзыв о диссертации А.Ю. Кирсанова составлен д.х.н. профессором Юсуповым Рафаилом Акмаловичем работающим в области синтеза тонких пленок халькогенидов металлов и моделирования химических процессов в процессе их синтеза. Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры АХСМК Казанского национального исследовательского технологического университета 28 ноября 2016 года, протокол № 4.

Профессор кафедры АХСМК

Юсупов Р.А.

Юсупов Рафаил Акмалович

Секретарь заседания кафедры

Мамыкина С.Ю.

Мамыкина Светлана Юрьевна

Заведующий кафедрой АХСМК

Профессор

Сопин В.Ф.

Сопин Владимир Федорович

Кафедра аналитической химии, сертификации и менеджмента качества

Подпись Юсупова Р.А., Мамыкиной С.Ю., Сопина В.Ф.

удостоверяется.

Начальник Фид ФГБОУ ВО «КНИТУ»

О.А. Перельгина

«06» 12 2016 г.

420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, К. Маркса, 68  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)