

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Одной из самых актуальных проблем развития оптоэлектроники и сенсорной техники является необходимость постоянного совершенствования и создания новых функциональных материалов с требуемыми характеристиками. Особое место среди используемых материалов отводится тонким пленкам халькогенидов металлов и твердым растворам на их основе за вариативность фотоэлектрических параметров. Метод синтеза полупроводниковых пленок из водных сред за счет своей «мягкохимической» природы позволяет получать широкий спектр функциональных метастабильных соединений в широком диапазоне составов, а значит и свойств. В то же время во всех опубликованных по этой тематике работах указывается на эмпирический подход к определению исходной рецептуры и технологии проведения соосаждения.

В настоящее время, с ростом вычислительной мощности современных ЭВМ и распространением суперкомпьютеров, применение комплексных имитационных моделей описывающих протекание тех или иных процессов становится востребованным инструментом исследователя. Однако до сих пор этот инструмент не был применен к методу гидрохимического осаждения тонких пленок халькогенидов металлов.

В связи с вышеизложенным диссертация Кирсанова А.Ю., главной целью которой стало построение имитационной модели образования и роста пленок твердых растворов замещения сульфидов и селенидов металлов в

системах PbS-CdS, PbS-Ag₂S, PbS-CuS и PbSe-SnSe при гидрохимическом осаждении, представляется весьма актуальной как для физической химии, так и для развития полупроводниковой техники.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и списка использованных источников, включающего 117 наименований. Объем диссертации насчитывает 132 страницы машинописного текста, включая 12 таблиц и 39 рисунков.

Работа хорошо **апробирована**. Ее основные результаты были представлены на российских и международных конференциях, опубликовано 29 научных работ, 8 из которых входят в число рекомендованных ВАК РФ.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «физическая химия». Ее автореферат соответствует содержанию и адекватно отражает полученные в работе результаты.

Структура и анализ работы

Во введении проводится обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, отмечены научная новизна, практическая значимость результатов и положения, выносимые на защиту. Представлены сведения о публикациях, апробации работы и ее структуре.

В первой главе на основе анализа обзора научной литературы по рассматриваемой проблеме обосновывается актуальность выбранной темы. Проведен обзор методов получения пленок халькогенидов металлов и областей их применения. Показана возрастающая роль компьютерного моделирования в исследовательской деятельности. Представленный литературный обзор точно определяет уровень, а также научную значимость работы.

Во второй главе описаны экспериментальные методы исследования, исходные материалы и их характеристики, методика проведения гидрохимического осаждения, а также используемые методы анализа контрольных образцов, синтезированных для проверки адекватности результатов вычислительного эксперимента.

Третья глава посвящена анализу первопринципных принципов определения устойчивости соединений, благодаря чему сформирован базис потенциальных соединений для каждой из рассматриваемых в работе систем. Приведено описание и сделан выбор факторов, которые, по мнению автора, являются основополагающими при проведении гидрохимического соосаждения индивидуальных халькогенидов металлов. Описан принцип проведения двух стадийного вычислительного эксперимента – VASP и программа имитирования коллоидно-химической стадии синтеза, разработанная автором.

В четвертой главе описаны результаты проведения компьютерного моделирования, а также условия проведения контрольных экспериментов для трех сульфидных систем: PbS-CdS , $\text{PbS-Ag}_2\text{S}$, PbS-CuS . Построены зависимости состава получаемого твердого раствора в зависимости от исходного состава реакционной смеси. Приведено сопоставление данных вычислительного эксперимента с результатами натурального синтеза. Выявлена высокая степень достоверности, а также выдвинута гипотеза существования каталитических концентраций, обеспечивающих получение наиболее пересыщенных соединений.

Пятая глава посвящена моделированию получения твердых растворов $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$, обладающими наиболее востребованными, в современной сенсорной технике, свойствами. По результатам имитационного моделирования построена зависимость вхождения замещающего компонента в состав твердого раствора от исходной рецептуры. На рентгенограммах полученных контрольных образцов пленок при анализе рефлексов отражения

была выявлена только одна кристаллическая фаза, идентифицированная как кубическая структура типа NaCl, соответствующая селениду свинца. Смещение наблюдаемых рефлексов отражения относительно рефлексов индивидуального селенида свинца в область дальних углов, подтверждает формирование твердых растворов $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ путем замещения ионов свинца в решетке PbSe на меньшие по размеру ионы олова. Показана хорошая воспроизводимость результатов моделирования несмотря на наличие псевдохаотических процессов.

Диссертация оканчивается **общими выводами**, в которых сформулированы итоги проведенной работы. Предложенный метод моделирования процесса гидрохимического осаждения позволил получить результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными исследованиями, что было подтверждено сериями контрольных синтезов для каждой из рассмотренных систем (PbS-CdS, PbS-Ag₂S, PbS-CuS и PbSe-SnSe).

Научная новизна работы

Научной новизной обладают следующие результаты диссертационной работы:

1. Сформулированы основополагающие факторы, оказывающие наибольшее влияние на протекание процесса гидрохимического осаждения твердой фазы сульфидов и селенидов металлов тио-и селенокарбамидом.
2. Предложены общие принципы формирования твердых растворов замещения сульфидов и селенидов металлов различного состава при гидрохимическом осаждении.
3. Впервые построена компьютерная модель образования и агрегативного роста пленок сульфидов и селенидов металлов методом гидрохимического осаждения, позволяющая получить описание протекания процесса синтеза во времени.

4. Впервые найден способ управления процессом синтеза твердых растворов замещения predetermineded состава в системах PbS-CdS, PbS-Ag₂S, PbS-CuS и PbSe-SnSe, за счет изменения состава реакционной смеси и выбора условий проведения процесса.

5. Расчетным путем показана возможность получения сильно пересыщенных твердых растворов замещения Cd_xPb_{1-x}S, Ag_xPb_{1-x}S, Cu_xPb_{1-x}S и Sn_xPb_{1-x}Se, с содержанием замещающего компонента, значительно превышающим его предельную растворимость согласно равновесным фазовым диаграммам систем.

6. Впервые с учетом результатов компьютерного моделирования получены пленки сильно пересыщенных твердых растворов замещения Cu^{II}_xPb_{1-x}S (x = 0.035).

7. Сопоставлением результатов моделирования и экспериментальных данных по результатам гидрохимического осаждения на ситалловую подложку пленок твердых растворов замещения Cd_xPb_{1-x}S, Ag_xPb_{1-x}S, Cu^{II}_xPb_{1-x}S и Sn_xPb_{1-x}Se показана адекватность разработанной компьютерной модели.

Достоверность исследования

Полученные в настоящей диссертационной работе результаты представляются достоверными, а выводы и основные положения, выносимые на защиту – обоснованными. Работа выполнена на высоком научном уровне с применением современных подходов к моделированию из первых принципов, результаты которого подтверждены рентгеновскими исследованиями серий контрольных образцов.

Замечания

1. Первым выносимым на защиту положением в диссертации являются «Основополагающие факторы, оказывающие наибольшее влияние на процесс...». В выводах эти факторы надо бы конкретно перечислить.

2. В третьей главе диссертации в качестве базового способа формирования твердой фазы предложен агрегативный рост первичных зародышей в объеме реакционной смеси с последующей адсорбцией агрегатов при броуновском движении на диэлектрическую подложку. Вызывает сомнение то, что первичные зародыши в объеме раствора – неравновесные наночастицы – могут быть микрокристаллами с решетками равновесных кристаллов, устойчивость которых рассчитывается известным комплексом для твердотельных расчетов VASP.

3. Автором работы схематично описывается процесс адсорбции агрегатов на подложку. Так, на странице 54 констатировано: «Принято допущение, что при достижении агрегатом критического размера, ..., он становится инертным и формирует осадок.» А на странице 61 написано: «Итогом проведения вычислительного эксперимента является описание состояния объема реактора вблизи подложки, а именно состав и структура агрегатов, сформировавших пленку или набор микрокристаллов в виде трехмерного массива описания фазового состава объема реактора.

4. На странице 64 написано: «CdS формирует кубическую решетку сфалерита $B3$ (пространственная группа) (рисунок 4.2) [95],...PbS имеет кубическую решетку типа NaCl $B1$ (пр. гр.) (рисунок 4.3). На самом деле, номера рисунков в диссертации переставлены местами.

5. Не совсем понятно, чем определялась длительность синтеза в вычислительном эксперименте: 60 минут для системы кадмий-свинец; 90 минут (серебро – свинец); 120 минут (медь – свинец).

Однако, сделанные замечания не уменьшают ценность работы и не влияют на ее основные выводы и защищаемые положения.

Заключение

Представленная диссертационная работа выполнена на актуальную тему, обладает научной новизной и практической значимостью, является самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой и

полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013, №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертации, **Кирсанов Алексей Юрьевич**, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Заведующий кафедрой
физической и неорганической химии
ФГБОУ ВО Алтайский государственный университет
доктор физико-математических наук,
Безносок Сергей Александрович
E-mail: bsa1953@mail.ru

20 ноября 2016

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ: начальник УПРАВЛЕНИЯ
ДОКУМЕНТАЦИОННОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ШЕХТМАН



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный университет». Адрес: 656049 СФО, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, 61. Тел.: +7 (385-2) 291-291, Факс: +7 (385-2) 667-626, E-mail: rector@asu.ru