

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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».

### **Актуальность темы диссертации**

Создание теоретической базы синтеза пленок халькогенидов металлов и твердых растворов на их основе с требуемым составом и определенными электрофизическими и фотоэлектрическими характеристиками является одной из важнейших проблем физической химии. Очевидно, что первым и наиболее важным этапом в решении этой проблемы является разработка способа получения материалов с predetermined составом, что обуславливает актуальность и важность проведенных автором исследований. На данный момент, выбор рецептуры и условий проведения синтеза основывается на эмпирическом подходе, либо на формально-кинетических уравнениях, которые учитывают только скорости образования индивидуальных халькогенидов металлов.

Предложенный автором подход, связанный с проведением имитационного моделирования процесса образования и роста пленок халькогенидов металлов в водной среде является одним из общепризнанным и эффективных способов решения задач подобного класса. Поэтому избранная тема диссертации, безусловно, является **актуальной**.

### **Структура и анализ работы**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов и списка использованных источников, включающего 117 наименований, изложена на 132 страницах машинописного текста, включающего 12 таблиц и 39 рисунков.

Актуальность темы, цели и задачи исследования, а также научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту, представлены **во введении**. Там же отражены сведения о публикациях, апробации работы и ее структуре.

**В первой главе** приводится обзор литературных данных по способам получения пленок халькогенидов металлов, в том числе твердых растворов на их основе, а также подходам и сферам применения компьютерного моделирования в области химических процессов.

**Вторая глава** полностью посвящена описанию методик проведения вычислительного эксперимента, гидрохимического осаждения, а также используемых методов анализа синтезированных контрольных образцов.

**В третьей главе** представлены факторы, оказывающие наибольшее влияние на протекание процесса гидрохимического синтеза и описана их математическая реализация при проведении двух стадийного вычислительного эксперимента (VASP + собственная разработка автора).

**Четвертая и пятая главы** содержат, соответственно, описание применения разработанного подхода моделирования рассматриваемого процесса к трем сульфидным (PbS-CdS, PbS-Ag<sub>2</sub>S, PbS-CuS) и селенидной системам (PbSe-SnSe). Построены зависимости состава получаемого твердого раствора от количественных характеристик компонентов реакционной смеси с последующим сопоставлением с данными физико-химических исследований синтезированных контрольных образцов. Выявлена высокая степень достоверности результатов вычислительного эксперимента и их воспроизводимость.

#### **Научная новизна работы**

Среди результатов, составляющих научную новизну работы, наиболее важными представляются следующие:



1. На основе пакета для квантово - химических «ab initio» расчетов создан программный продукт для комплексного расчета протекания процесса химического осаждения пленок халькогенидов металлов в водных растворах.

2. Выявлены факторы, оказывающие наибольшее влияние на протекание процесса образования и роста пленок твердых растворов халькогенидов металлов.

3. С использованием программного пакета при учете выявленных факторов влияния были получены условия целенаправленного синтеза пленок сульфидов и селенидов металлов  $Cd_xPb_{1-x}S$ ,  $Ag_xPb_{1-x}S$ ,  $Cu_xPb_{1-x}S$  и  $Sn_xPb_{1-x}Se$  методом гидрохимического осаждения.

4. 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.

5. Методом гидрохимического осаждения на ситалловую подложку были получены пленки твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ ,  $Ag_xPb_{1-x}S$ ,  $Cu^{II}_xPb_{1-x}S$  и  $Sn_xPb_{1-x}Se$  требуемого состава при выборе основополагающих факторов, полученных путем компьютерного моделирования, т.е. показана адекватность разработанной модели путем сопоставления результатов моделирования и экспериментальных данных.

6. Также на основании результатов компьютерного моделирования впервые синтезированы пленки сильно пересыщенных твердых растворов замещения  $Cu^{II}_xPb_{1-x}S$  ( $x = 0.035$ ).

### **Практическая ценность работы**

Результаты работы вносят существенный вклад в развитие теоретической базы механизмов гидрохимического получения пересыщенных твердых растворов халькогенидов металлов. С помощью разработанного подхода и комплексного учета факторов, влияющих на

протекание процесса синтеза, стал возможен выбор условий целенаправленного синтеза пленок твердых растворов замещения сульфидов и селенидов металлов с определенными электрофизическими характеристиками без предварительного рецептурно-эмпирического подхода. Например, расчетным путем найдены рецептуры, которые позволили получить сильно пересыщенные твердые растворы замещения с метастабильной природой.

#### **Достоверность результатов.**

Научные положения и выводы, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне с применением широкого спектра самых современных методов компьютерного моделирования и физико-химического анализа.

#### **Публикации, отражающие основное содержание диссертации.**

Основное содержание диссертационной работы А.Ю. Кирсанова изложено в 29 печатных работах: 10 статей в рецензируемых журналах (8 в рекомендованных ВАК РФ), и в 19 тезисах докладов Международных, Всероссийских и Региональных научных конференций.

**Автореферат** и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

В ходе рассмотрения диссертационной работы А.Ю. Кирсанова возникли **следующие замечания и вопросы.**

1. В работе приведен перечень факторов, которые, по мнению автора, оказывают определяющее влияние на протекание процесса образования и роста пленок твердых растворов при гидрохимическом осаждении. На чем основан их выбор и проводилось ли исследование по оценке иных факторов, которые присутствуют в рассматриваемом процессе?



2. В диссертации не обсуждается вопрос о электрофизических свойствах получаемых полупроводниковых материалов. Исследована ли связь между predetermined составом синтезированных контрольных образцов и их электрофизическими и фотоэлектрическими свойствами?

3. В работе продемонстрирована высокая воспроизводимость результатов компьютерного моделирования в экспериментах, несмотря на присутствующие в системе процессов хаотической природы. Достижим ли аналогичный уровень воспроизводимости состава синтезированных в лабораторных условиях образцов твердых растворов, особенно в областях локальных максимумов?

### Заключение

Представленная к защите диссертация логично построена, ее структура и содержание соответствует целям исследования и заявленной специальности. Она имеет внутреннее единство и представляет собой законченное научное исследование. Работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Полученные результаты характеризуются выраженной научной новизной и имеют важное практическое и теоретическое значение. По своему содержанию диссертационная работа **полностью соответствует** требованиям п. 9 "Положения о порядке присуждения учёных степеней", утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013, № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

По своей актуальности, новизне, практической и теоретической значимости, достоверности результатов и степени решения поставленных задач диссертационная работа «Имитационное моделирование процесса гидрохимического осаждения пленок твердых растворов халькогенидов металлов» вносит серьезный вклад в физическую химию фазовых равновесий

и гетерогенных систем; она отвечает всем критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор **Кирсанов Алексей Юрьевич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент, к.ф.-м.н. по специальности  
01.04.07 – Физика твердого тела,  
с.н.с. лаборатории нейтронных исследований вещества  
ФГБУН Институт физики металлов УрО РАН.  
620990, Россия, г. Екатеринбург,  
ул. С. Ковалевской, 18. Тел.: (343) 378-38-75,  
E-mail: voronin@imp.uran.ru.



7.12.06

Воронин Владимир Иванович



Подпись Воронина  
заверяю  
Руководитель общего отдела  
Лямина Н.Ф. Лямина  
07 12 2016 г.