

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** №19

О присуждении **Кирсанову Алексею Юрьевичу**, гражданство Российской Федерации, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Имитационное моделирование процесса гидрохимического осаждения пленок твердых растворов халькогенидов металлов» по специальности 02.00.04 – Физическая химия принята к защите 20 октября 2016, протокол № 15 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 Кирсанов Алексей Юрьевич, 1987 года рождения. В 2008 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по специальности «Вычислительные машины, комплексы, системы и сети»; в 2011 окончил очную аспирантуру ФГАОУ ВПО «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, *Марков Вячеслав Филиппович*, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», кафедра физической и коллоидной химии, заведующий кафедрой.

Официальные оппоненты:

Безносюк Сергей Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет» (г. Барнаул), кафедра физической и неорганической химии, заведующий кафедрой.

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 «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, в своем положительном заключении, подписанном Юсуповым Рафаилом Акмаловичем, доктором химических наук, профессором кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества и *Сопиным Владимиром Федоровичем*, доктором химических наук, заведующим кафедрой аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, указала, что диссертация Кирсанова Алексея Юрьевича представляет собой

самостоятельную и законченную научно-исследовательскую работу, применение которой позволит значительно расширить сферы и эффективность применения функциональных тонкопленочных материалов на основе твердых растворов халькогенидов металлов, получаемых методом гидрохимического осаждения. 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, Кирсанов Алексей Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по **специальности 02.00.04 – Физическая химия.**

Соискатель имеет 29 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 29 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, 7. Другие публикации по теме диссертации представлены в виде 2 статей и 20 тезисов докладов, опубликованных в научных журналах (2); в материалах региональных (5), всероссийских (6) и международных (9) научных конференций. Общий объем 12.3 п.л. / 6.4 п.л. – авторский вклад.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

1. Миронов М.П., Кирсанов А.Ю., Дьяков В.Ф., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 4. Исследование структуры, морфологии, элементного и фазового состава химически осажденных пленок PbSe, SnSe и сэндвич структур на их основе // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 19. №3. С.45-53 (0.9 п.л. / 0.4 п.л.).

2. Кирсанов А.Ю., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Компьютерное моделирование процесса гидрохимического синтеза пересыщенных твердых

растворов в системе PbS – CuS // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2012. Т.9. №4-2. С.634-639 (0.8 п.л. / 0.67 п.л.).

3. Кирсанов А.Ю., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Прогнозирование состава твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ моделированием процесса соосаждения сульфидов свинца и кадмия // *Вестник Южно-уральского государственного университета*. Серия: химия. 2013. Т.5. №1. С.35-39 (0.4 п.л. / 0.24 п.л.).

4. Кирсанов А.Ю., Марков В.Ф., Смирнова З.И., Маскаева Л.Н. Компьютерное моделирование процесса получения твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ гидрохимическим осаждением PbSe и SnSe // *Успехи прикладной физики*. 2013. Т.1. №4. С.516-519 (0.35 п.л. / 0.25 п.л.).

5. Кирсанов А.Ю., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Компьютерное моделирование процесса гидрохимического осаждения твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$ // *Химическая физика и мезоскопия*. 2013. Т.15. №4. С.537-543 (0.8 п.л. / 0.57 п.л.).

6. Кирсанов А.Ю., Кутявина А.Д., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 22. Термическая стабильность гидрохимически осажденных пересыщенных твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ // *Бутлеровские сообщения*. 2014. Т.39. №9. С.92-97 (0.7 п.л. / 0.47 п.л.).

7. Кирсанов А.Ю., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Компьютерное моделирование как способ поиска условий целенаправленного синтеза твердых растворов в системе PbS – Ag_2S методом гидрохимического осаждения // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2015. Т.12. №2. С.248-252 (0.6 п.л. / 0.48 п.л.)

На автореферат поступило 7 положительных отзывов. Отзывы содержат следующие критические замечания и вопросы:

*д.х.н., проф., заведующий кафедрой физической химии **Введенский Александр Викторович**, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»:*

1. Основным замечанием является неполное и неясное представление экспериментальных данных для синтезированных пленок. В том числе:
 - не представлены полные дифрактограммы синтезированных образцов, из чего невозможно верифицировать утверждение автора об «обнаружении только кубической фазы со структурой В1»;
 - из текста автореферата не ясно, почему для интерпретаций был выбран единственный рефлекс 420 кубической фазы. Рефлекс, приведенный на рис. 7, ассиметричен и уширен, но эти особенности проигнорированы;
 - не указаны пределы смещения рефлексов, не приведены значения параметра решетки и зависимости параметра от состава заявляемых твердых растворов.
2. В автореферате практически не представлена физико-химическая модель образования и роста пленок.

д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии Гаркушин Иван Кириллович, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» и д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики и физики нефтегазового производства Штеренберг Александр Моисеевич, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»:

1. Автором указано, что существуют основополагающие факторы, которые влияют на процесс гидрохимического осаждения сульфидов и селенидов. Какие это факторы?
2. На с.3 во втором абзаце написано «рецептурный поход». Автор, по-видимому, имел в виду «рецептурный подход».
3. На с.11 приведено выражение (1), после которого необходимо было привести пояснения.

д.х.н., профессор кафедры безопасности жизнедеятельности, экологии и химии Трифонов Константин Иванович, ФГБОУ ВПО «Ковровская государственная технологическая академия имени В.А. Дегтярева»:

1. На рис. 2 и в тексте приведены различные концентрации реагентов. На рис. 4.5 и 9 не указана размерность по осям концентрации компонентов реакционной смеси.
2. За счет каких процессов достигается настолько большие расчетные величины растворимости и степень пересыщения по CdS в решетке PbS (10^4 , с. 12)?
3. В табл. 3 приведены содержания SnSe в твердом растворе по данным рентгеновского анализа и кинетических исследований, которые значительно различаются. Чем это можно объяснить?

д.х.н., заведующий лабораторией физико-химических методов анализа Поляков Евгений Валентинович, ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург):

1. Сравнение результатов расчета и эксперимента дано автором для кристаллических частиц сульфидов, например, табл. 1, с. 13 автореферата. Являясь крайне неравновесными твердыми растворами, микрочастицы пленки могут не создавать периодических структур; есть ли данные локального (желательно с разрешением 10-100 нм) элементного анализа пленок, подтверждающие выводы рентгенофазового анализа?
2. По словам диссертанта, система CdS-PbS образует крайне ограниченную область твердых растворов. Каковы, если получены, расчетные эффективные заряды атомов в пленках твердых растворов с содержанием до 20% CdS, являются ли эти пленки полупроводниками, их оптическая ширина щели?

д.х.н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем Миттова Ирина Яковлевна, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» и к.х.н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем Томина Елена Викторовна, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»:

1. В тексте автореферата отсутствует обоснование выбора механизма кластер-кластерной агрегации (ККА) для разработки компьютерной модели.

2. Не понятно, чем определялась продолжительность синтеза твердых растворов – для рассматриваемых систем PbS-Ag₂S, PbS-CuS, PbSe-SnSe время синтеза везде разное.

д.т.н., профессор кафедры вычислительной техники Смирнов Геннадий Борисович, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»:

1. Во время чтения автореферата возник вопрос о применении терминов «глобула» и «фаза» (с. 18), где из построения фразы следует, что это синонимы, но это не так.

2. Уточните что изображено на рисунке 8?

д.х.н., проф., заведующий кафедрой неорганической и физической химии Андреев Олег Валерьевич, ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»:

1. Автореферат маловыразителен. Не приведены данные современных методов исследования образующихся пленок.

2. В описании научной новизны желательно было выбрать иной подход, например «сформулированы основные факторы...». Целесообразно представить краткое содержание самих факторов.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что они являются известными специалистами в области компьютерного моделирования и квантовой химии (Безносюк С.А.) и рентгеноструктурного анализа (Воронин В.И.), что подтверждается их публикациями в высокорейтинговых научных журналах.

Выбор ведущей организации обосновывается наличием авторитетной научной школы по синтезу тонких пленок халькогенидов металлов и моделированию химических процессов при их синтезе, а также известностью

ученых кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества Казанского национального исследовательского технологического университета, занимающихся моделированием многокомпонентных гетероструктур.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований *разработана* модель процесса образования и роста пленок твердых растворов халькогенидов металлов, которая позволяет отказаться от рецептурно-эмпирического подхода при получении твердых растворов требуемого состава; *предложен* способ реализации математической модели и *проведено* имитационное компьютерное моделирование гидрохимического осаждения твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, $Ag_xPb_{1-x}S$, $Cu^{II}_xPb_{1-x}S$ и $Sn_xPb_{1-x}Se$, а также синтезирование контрольных образцов пленок твердых растворов с рассчитанными условиями проведения; *доказана* адекватность получаемых расчетных данных путем проведения серий контрольных экспериментов в системах $PbS-CdS$, $PbS-Ag_2S$, $PbS-CuS$ и $PbSe-SnSe$, а также высокая степень воспроизводимости результатов вычислительного эксперимента и возможность применения предложенного подхода к синтезу твердых растворов замещения с требуемым составом.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: *доказана* перспективность применения компьютерного моделирования для нахождения условий синтеза твердых растворов замещения халькогенидов металлов с требуемым составом; *применительно к проблематике диссертации результативно* (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) *использован* комплекс расчетных методов и экспериментальных методик исследований; *изложены* общие принципы формирования твердых растворов замещения сульфидов и селенидов металлов различного состава при гидрохимическом осаждении и способы их математического описания; *разработана* модель образования и агрегативного роста пленок сульфидов и селенидов металлов методом гидрохимического осаждения, позволяющая получить описание протекания

процесса синтеза во времени; *найден* способ управления процессом синтеза твердых растворов замещения заданного состава в системах PbS - CdS, PbS-Ag₂S, PbS-CuS и PbSe-SnSe, за счет изменения состава реакционной смеси и выбора условий проведения процесса.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: *разработан* комплексный многофакторный подход, описывающий процесс гидрохимического соосаждения индивидуальных сульфидов металлов с образованием пересыщенных твердых растворов для сульфидных и селенидных систем, базирующийся на агрегативном росте; *определены* рецептуры для получения 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 с содержанием замещающего компонента, многократно превышающим значения из высокотемпературных фазовых диаграмм для соответствующих систем; *представлена* созданная компьютерная программа (на основе пакета прикладных программ The Vienna Ab initio simulation package (VASP)), позволяющая моделировать комплексный процесс гидрохимического осаждения сульфидов и селенидов металлов тио- и селенокарбамидом с возможностью масштабирования на другие объекты; *показана* возможность применения разработанной модели агрегативного роста для проведения целенаправленного синтеза твердых растворов халькогенидов металлов требуемого состава.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что для *экспериментальных работ* она обеспечена использованием сертифицированного оборудования: дифрактометра ДРОН-4.0, растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390 L, оснащенного энергодисперсионным микроанализатором, микроанализаторов Camebach и Superzond JCXA-733с, энергодисперсионный спектрометр INCA ENERGY 200, вычислительных кластеров VSC-3 - Oil blade server, Intel Xeon E5-2650v2 8C 2.6GHz, Intel TrueScale Infiniband и VSC-2 - MEGWARE Saxonid 6100, Opteron 6132 HE 8C 2.2GHz, Infiniband QDR, 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 моделированию комплексных химических процессов и способам получения тонких пленок халькогенидов металлов. *Использовано* сравнение авторских данных с теоретическими и экспериментальными данными, полученными ранее и представленными в литературе; *установлено* качественное совпадение результатов компьютерного моделирования на основе предложенной модели агрегативного роста с результатами исследования образцов контрольных экспериментов. В работе *использован* комплексный современный подход к проведению вычислительного эксперимента и инструментальных физико-химических методов исследования элементного и фазового составов, кристаллической структуры, пленок твердых растворов халькогенидов металлов.

Личный вклад соискателя состоит в выполнении анализа и выбора основополагающих факторов, оказывающих влияние на протекание процесса образования и роста частиц твердой фазы при гидрохимическом осаждении сульфидов и селенидов металлов тио- и селенокарбамидом, с целью последующего построения математической модели, описывающей данный процесс. Создано прикладное программное обеспечение для проведения имитационного компьютерного моделирования процесса осаждения сульфидов и селенидов металлов из водных сред на основе построенной модели. Расчет устойчивости кристаллических решеток был проведен совместно с сотрудниками факультета физики Университета Вены. Автором выполнено планирование условий проведения контрольных экспериментов для получения образцов, необходимых для оценки адекватности результатов вычислительного эксперимента. Синтез твердых растворов халькогенидов металлов в системах PbS-CdS, PbS-Ag₂S, PbS-CuS и PbSe-SnSe проводился при участии сотрудников кафедры физической и коллоидной химии

Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. Автором проводилась обработка рентгенограмм и снимков АСМ пленок, полученных в контрольных экспериментах. Выбор направления исследования, формулировка задач и обсуждение результатов проводилось совместно с научным руководителем д.х.н. Марковым В.Ф. Автором проводилась подготовка основных публикаций по выполненным исследованиям.

На заседании 26 декабря 2016 г. диссертационный совет принял решение присудить Кирсанову А.Ю. ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 8 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за – 18, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета



Черепанов Владимир Александрович

Неудачина Людмила Константиновна

26.12.16