

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Полетаева Геннадия Михайловича

на диссертационную работу Тимофеева Вячеслава Сергеевича «Теоретическое исследование физико-химических свойств соединений X_2NA ($X = \text{Mg}, \text{Ca}; A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) со структурой антихалькопирита», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности

1.4.4 – Физическая химия

Диссертационная работа Тимофеева В.С. посвящена теоретическому исследованию физико-химических свойств гипотетических полупроводниковых кристаллов антихалькопирита X_2NA ($X = \text{Mg}, \text{Ca}; A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Актуальность темы обусловлена поиском новых более эффективных или дешевых полупроводниковых материалов для оптоэлектроники, спинтроники и солнечной энергетики. Теоретическое исследование свойств еще не созданных гипотетических материалов необходимо для предсказания их потенциальных характеристик до дорогостоящих экспериментов, что позволяет экономить ресурсы и ускорять разработку инновационных технологий. В частности, соединения с антихалькопиритной структурой могут быть перспективны для фоточувствительных элементов, компонентов оптоэлектроники и солнечных батарей.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 182 наименований. Работа изложена на 141 странице, содержит 40 рисунков и 21 таблицу.

Во введении обосновывается актуальность темы, рассматривается степень ее разработанности, формулируются цели, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, описываются методы исследования, положения, выносимые на защиту, оценивается достоверность результатов и степень апробации работы.

Первая глава посвящена обзору работ, посвященных соединениям $\text{II}_2\text{-V-VII}$. В первом разделе главы обсуждаются работы про структуры кристаллов состава X_2NA ($X = \text{Mg}, \text{Ca}; A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Второй раздел посвящен истории изучения антихалькопирита. В третьем разделе приведены результаты исследования соискателем физико-химических свойств антихалькопирита Be_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Во второй главе описываются методы теоретического исследования физико-химических свойств, применяемые в диссертационной работе. Обсуждаются методы анализа химической связи, такие как функции электронной локализации и максимально локализованные функции Ванье. Рассматриваются теория возмущений функционала плотности и метод проталкивания эластичной ленты.

Третья глава является центральной, в ней приведены основные результаты исследования кристаллической и электронной структуры, особенности химической связи и физико-химические свойства соединений X_2NA ($X = \text{Mg}, \text{Ca}; A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) со структурой антихалькопирита.

В четвертой главе рассматривается связь структуры антихалькопирита со структурой типа анти- LiFeO_2 . Исследуются свойства данных соединений и возможность твердофазного перехода между ними и соответствующими антихалькопиритами.

Научная новизна полученных в диссертационной работе результатов заключается в том, что впервые теоретически исследованы алмазоподобные кристаллы $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}; A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), относящиеся к структурному типу антихалькопирита с расчетом параметров кристаллической и электронной структуры, определением характера химической связи, расчетом колебательных, диэлектрических, упругих и оптических постоянных, а также молярных теплоемкостей этих материалов. Впервые в ряду соединений $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}; A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) со структурой антихалькопирита на основе анализа рассчитанных колебательных спектров и упругих постоянных определены устойчивые соединения. Теоретически исследован переход в соединениях $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}; A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) из структуры антихалькопирита в структуру типа анти- LiFeO_2 .

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в расширении знаний о тройных алмазоподобных соединениях группы $\text{II}_2\text{-V-VII}$ в новой структуре антихалькопирита. Получен спектр физико-химических параметров соединений типа $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}; A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), позволяющий прогнозировать возможности их синтеза в структуре антихалькопирита. Исследуемые соединения типа $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}; A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) обладают низкой симметрией и могут применяться в оптоэлектронике, фотовольтаике, устройствах нелинейной оптики. Выполненный в диссертации цикл расчетов позволяет оценить возможность получения отдельных представителей в структуре антихалькопирита в структуре анти- LiFeO_2 через лабильную структуру антихалькопирита.

Достоверность результатов обеспечивается использованием проверенных и хорошо зарекомендовавших себя методов физической химии и теории твёрдого тела. Полученные результаты также согласуются с расчётными данными о других соединениях в структуре антихалькопирита. Выводы, сделанные в работе, не содержат внутренних противоречий и согласованы между собой. Результаты работы прошли экспертную апробацию и опубликованы в рецензируемых журналах, в том числе индексируемых международными базами Scopus и Web of Science и представлены на конференциях всероссийского и международного уровня.

Результаты и выводы диссертационной работы Тимофеева В. С. достоверны и имеют научную и практическую ценность. Защищаемые положения отражены в выводах диссертации. Работа достаточно апробирована, материалы докладывались на международных и российских конференциях. По теме диссертации опубликовано 10 работ, из которых 4 – в журналах, рекомендованных ВАК и 6 тезисов в сборниках конференций.

К диссертации имеются следующие замечания.

1. Несмотря на большое количество новых теоретических данных о физико-химических свойствах рассматриваемых гипотетических соединений со структурой антихалькопирита, в работе недостает обсуждения полученных результатов с точки зрения сравнения этих свойств со свойствами других близких по типу полупроводниковых кристаллов, например, соответствующих халькопиритов. То есть хотелось бы более четко выделить интересные или даже уникальные свойства изучаемых материалов на фоне известных аналогов, возможные применения, перспективы их использования и т.д.

2. Помимо изучения свойств антихалькопиритов X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) автором проведено аналогичное исследование для антихалькопирита Be_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$), описание которого почему-то помещено в обзорную первую главу в раздел 1.3. Это также относится к новым результатам, полученным соискателем, поэтому считаю, что этот раздел стоило поместить вместе с основными результатами работы в третью главу.

3. Литературный обзор, посвященный халькопиритам и антихалькопиритам, сравнительно небольшой – это разделы 1.1 и 1.2 с 9 по 14 страницу. В обзоре не хватает многих вводных сведений, как например, описания основных свойств и приложений халькопиритов, рисунков, демонстрирующих отличия кристаллических решеток халькопиритов и антихалькопиритов, аспектов и сложностей их синтеза, чем могут быть интересны последние и т.д.

4. Безусловно, является положительным знание истории становления методов, применяемых соискателем в своей работе, однако удивляет большое количество очень старых работ в списке литературы (примерно 31% работ старше 50 лет) на фоне небольшого количества относительно свежих (лишь 10% работ из списка моложе 10 лет).

Указанные замечания не изменяют высокой оценки работы. По объему и актуальности выполненных исследований, новизне и практической значимости, уровню обсуждения и количеству публикаций диссертация «Теоретическое исследование физико-химических свойств соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита» удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положением о порядке присуждения ученых степеней» (пункты 9-11, 13, 14), утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 (в действующей редакции), а ее автор, Тимофеев Вячеслав Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

