

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию **Ильина Александра Сергеевича** «Влияние освещения и поверхностного покрытия нанокристаллов на электронные процессы в нанокристаллическом оксиде индия», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – Физика полупроводников

Перспективы использования нанокристаллического оксида индия заключаются в возможности сильного изменения проводимости в атмосфере, содержащей предельно низкие концентрации некоторых вредных и взрывоопасных газов. Благодаря этому качеству нанокристаллический оксид индия может применяться в качестве чувствительного элемента резистивного газового сенсора. Однако в настоящее время сенсоры этого типа получили недостаточно широкое распространение. В основном, это связано с необходимостью поддержания высокой рабочей температуры чувствительного элемента. Поэтому поиск режимов работы газовых сенсоров, при которых их энергопотребление было бы существенно ниже и не требовалось бы поддержание высокой рабочей температуры, является актуальной задачей для развития газовой сенсорики.

Диссертационная работа А.С. Ильина посвящена исследованию проводимости при освещении в условии адсорбции водорода и диоксида азота. Освещение позволяет снизить рабочую температуру оксида индия как чувствительного элемента газового сенсора вплоть до комнатной. Однако до сих пор механизмы, определяющие фотопроводимость нанокристаллического оксида индия и ее изменение при адсорбции диоксида азота и водорода, не определены. Решение этой фундаментальной задачи позволит продвинуться в создании эффективных резистивных газовых сенсоров, работающих в условии освещения. Исследования, проведенные в диссертационной работе, направлены именно на выявление этих механизмов. Таким образом, **актуальность** темы диссертации А.С. Ильина не вызывает сомнений.

В обсуждаемой диссертации проведены комплексные исследования влияния водорода и диоксида азота на стационарную и нестационарную фотопроводимость при разных спектральных характеристиках и режимах освещения нанокристаллического In_2O_3 с различным размером нанокристаллов, площадью удельной поверхности, а также

модифицированного нанокристаллического In_2O_3 (композитов на основе смесей нанокристаллических оксидов индия и цинка). Автором представлены оригинальные результаты, несомненно, имеющие фундаментальное значение. Все результаты, научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, **аргументированы и обоснованы**.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы из 105 наименований. Общий объем составляет 110 страниц, 41 рисунок и 3 таблицы.

Во введении обоснована актуальность исследования и сформулированы основные цели и задачи диссертационной работы.

В первой главе диссертации представлен обширный обзор литературы, посвященной электрическим и фотоэлектрическим свойствам нанокристаллического оксида индия в различных газовых средах. Проанализированы механизмы сенсорного отклика нанокристаллического оксида индия на диоксид азота при высокой рабочей температуре. Отмечено, что работ по влиянию адсорбции водорода на проводимость нанокристаллического оксида индия крайне мало.

Во второй главе описано изготовление и структура образцов и приведено описание методик исследования проводимости и фотопроводимости в различных спектральных диапазонах. Автором была собрана установка для измерения электрических и сенсорных свойств образцов в газовых средах с различным содержанием водорода и диоксида азота.

В третьей главе рассмотрено влияние диоксида азота на проводимость и фотопроводимость нанокристаллического оксида индия. Основное внимание уделено влиянию адсорбции диоксида азота на фотопроводимость оксида. С помощью анализа кинетики нарастания и кинетики спада фотопроводимости в газовых средах с различным содержанием диоксида азота было продемонстрировано, что адсорбция диоксида азота уменьшает не только стационарную фотопроводимость нанокристаллического оксида индия, но и время релаксации фотопроводимости. Было сделано предположение о роли адсорбированных молекул диоксида азота как рекомбинационных центрах, приводящих к наблюдаемому изменению кинетик фотопроводимости. В этой главе также проанализировано влияние размеров нанокристаллов и параметров освещения на сенсорный отклик нанокристаллического оксида индия. Показано, что отношение фотопроводимости к темновой проводимости может влиять на способность к восстановлению нанокристаллического оксида индия после взаимодействия с диоксидом азота.

Четвертая глава диссертации посвящена электрическим и сенсорным свойствам нанокристаллических композитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$. Обнаружено, что фотопроводимость композитов увеличивается с повышением содержания водорода в воздухе, тогда как темновая проводимость нанокристаллического In_2O_3 практически не изменяется при добавлении водорода при комнатной температуре. Данный факт имеет важное прикладное значение, так как позволяет снизить рабочую температуру резистивных газовых сенсоров на водород. Обнаружено, что сенсорный отклик композита $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ на водород сильно и немонотонно зависит от содержания оксидов, что позволяет подобрать оптимальное соотношение между компонентами для достижения максимального сенсорного отклика. Показано, что механизм сенсорного отклика, предложенный в третьей главе для описания отклика на диоксид азота, применим и для описания отклика на водород. Этот механизм учитывает, что при освещении реализуется неравновесный случай, в связи с чем изменение проводимости $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ при напуске водорода в условиях освещения связано с изменением темпа рекомбинации неравновесных носителей заряда.

В заключении, как положено, сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

К научной новизне диссертации можно отнести первое систематическое исследование фотопроводимости нанокристаллического оксида индия в условиях адсорбции диоксида азота и водорода и предложенный механизм сенсорного отклика.

Достоверность результатов, полученных соискателем, обеспечена использованием известных, взаимодополняющих и апробированных экспериментальных методик, оценкой погрешностей измерений, сравнением полученных результатов с известными результатами и воспроизводимости результатов.

Основные результаты были опубликованы в реферируемых научных журналах, индексируемых в базах RSCI, Web of Science и Scopus и были доложены на ряде крупных международных и всероссийских конференций. Автореферат диссертации полностью соответствует содержанию работы и отражает основные полученные в ней результаты. Автореферат написан хорошим языком. Все положения, выносимые на защиту, в полной мере отражены в текстах диссертации и автореферата.

Тем не менее, в ходе рассмотрения диссертации и автореферата Ильина А.С. были обнаружены **сл. замечания и недочеты**:

1. Ни автор диссертации, ни его коллеги, синтезировавшие композиты $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, не сочли нужным выполнить диагностику полученных

материалов, по крайней мере, в гл.2.2 такой информации нет. Видимо предполагается, что вполне достаточно рис.2.6 и фраз типа «Композиты представляют собой смесь нанокристаллов соответствующих оксидов» и «Нанокристаллы имеют разнообразную форму и характеризуются широким распределением частиц по размерам от 40 до 100 нм» (с.46), а элементный и фазовый состав данных материалов не играют никакой роли в исследуемых процессах, хотя очевидно, что это не соответствует действительности. В дальнейшем, например, диссертант показывает, что размер нанокристаллов оксида индия оказывает существенное влияние на сенсорный отклик (см. напр. рис.3.5), но при этом, почему не учитывает данный параметр, когда обсуждает в гл.4 немонотонное поведение сенсорного отклика (рис.4.7), рассматривая при этом только влияние состава. Вполне возможно, что немонотонно меняется распределение по размерам, и именно этот фактор является основным.

2. В гл.3 (стр.63) при обсуждении долговременной кинетики фотопроводимости диссертант полагает, что «в атмосфере чистого воздуха на поверхности нанокристаллов находится хемосорбированный кислород» и дальнейшие рассуждения связаны с положением, что при продувке воздухом нужно принимать во внимание только кислород. В то же время хорошо известно, что в состав воздуха входит и азот, причем его количество примерно в 3 раза больше, чем кислорода. Выглядело бы логичным обсудить и роль азота в данных процессах, чего в диссертации не было сделано. Также не совсем удачно, с моей точки зрения, представлены в диссертации графики, касающиеся данной кинетики, когда кажется, согласно графику, что спад фотопроводимости образца в атмосфере воздуха, содержащего диоксид азота, заканчивается примерно через 4000 сек. (рис.3.7), хотя на экспериментальной кривой на рис.3.6 совершенно отчетливо видно, что даже при временах 7500 сек. и более спад все еще продолжается.

3. В тексте диссертации автор достаточно вольно относится к понятиям «адсорбция» и «хемосорбция», что зачастую даже создает впечатление идентичности этих понятий. Например, на стр.56 говорится, что в атмосфере диоксида азота на поверхность оксида индия адсорбируются молекулы NO_2 , а через несколько страниц утверждается, что происходит хемосорбция молекул диоксида азота (с.64), но при этом не обсуждается природа активных центров, на которых происходит соответствующая химическая реакция.

Стоит подчеркнуть, что сделанные замечания не умаляют достоинств диссертационной работы, выполненной на высоком научном уровне.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 01.04.10 – «Физика полупроводников» (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным п.п. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Ильин Александр Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – «Физика полупроводников».

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник

лаборатории химии координационных полиядерных соединений

ИОНХ РАН

доктор химических наук

Сергей Александрович Козюхин


«28» 05 2018 года

Контактные данные

e-mail: sergkoz@igic.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.04 — Физическая химия

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинский проспект, 31;

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

тел. +7(495)952-23-82;

Подпись руки тов. 
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. канцелярией ИОНХ РАН
