

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Курмангалеева Кайрата Сансыбаевича на тему: «Моделирование электронной структуры и сенсорных свойств наноструктурированных смешанных оксидов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – *химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества*

Разработка кондуктометрических датчиков, позволяющих детектировать в атмосфере отравляющие, а также различные взрыво- и пожароопасные газы является весьма важной и своевременной задачей. Имеется множество научных работ, где показано, что наиболее чувствительными сейчас являются сенсоры на основе бинарных нанокompозитов, когда чувствительный слой состоит как из каталитически активных, так и богатых электронами частиц. Для оптимального подбора состава чувствительного слоя крайне полезно иметь его физически обоснованную нефеноменологическую модель. Именно решению этой задачи посвящена диссертационная работа Курмангалеева К.С., что и определяет ее актуальность.

Диссертация Курмангалеева К.С. вносит значительный вклад в развитие представлений о механизме и процессах взаимодействия металлоксидных нанокompозитов с восстановительными газами, что открывает широкий спектр возможностей по созданию газовых сенсоров резистивного типа.

Диссертация имеет традиционную структуру и состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 112 страницах, содержит 39 рисунков, 5 таблиц и 116 ссылок на литературные источники.

Во **введении** обоснована актуальности выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, показаны научная новизна и практическая значимость работы, а также отмечен личный вклад автора.

В **первой главе** содержится обзор работ, описывающих атомарную структуру объёма и поверхности прозрачных проводящих оксидов на примере

оксида индия, а также работ по разработке теоретических методов описания отклика полупроводниковых датчиков.

Во **второй главе**, которая составляет значительную часть диссертации, даётся краткий обзор одного из современных квантово-химических методов (теории функционала плотности) описания электронных свойств конденсированных сред, который далее используется для моделирования пластины оксида индия и расчёта теплоты адсорбции, энергии активации адсорбции и частоты валентных колебаний атомов в адсорбированной молекуле кислорода. Помимо этого, в данной главе рассчитываются СТМ-изображения пластины оксида индия (011) при различных напряжениях смещения и дается оценка констант скорости сенсорных процессов на основе полученных экспериментальных данных.

Большой интерес представляет **третья глава**, в которой приводится методика описания распределения электронов проводимости в шарообразной полупроводниковой наночастице. В проведенных вычислениях использованы результаты расчётов из второй главы. При этом показано, что распределение электронов внутри наночастицы, особенно в области поверхности, весьма неоднородно, и возникающее поле внутри наночастицы составляет  $\sim 10^8$  В/м. Это всего на три порядка меньше величины электрического поля в атоме водорода. Колоколообразная зависимость количества адсорбированных ионов кислорода от температуры, вполне объясняет имеющиеся экспериментальные данные по температурной зависимости сопротивления наноструктурированной плёнки в воздухе.

В **четвертой главе** для двухкомпонентной системы  $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  на основе имеющейся информации рассматривается возможность спилловера атомов кислорода. В качестве причины перетекания атомов кислорода с наночастиц оксида церия на наночастицы оксида индия указана большая каталитическая активность оксида церия относительно оксида индия по отношению к диссоциации молекулярного кислорода. Учет спилловера атомов кислорода в модели распределения плотности электронов проводимости в сферической наночастице показал, что перенос атомов кислорода с нанокластеров  $\text{CeO}_2$  на наночастицы  $\text{In}_2\text{O}_3$  приводит к увеличению степени неоднородности радиального распределения

электронной плотности и, как следствие, увеличению сопротивления на воздухе системы  $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  по отношению к системе  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

В пятой главе на основе вышеописанной модели проведен расчет температурной зависимости сенсорного эффекта по отношению к водороду для однокомпонентной и двухкомпонентной наноразмерных систем, состоящих из чувствительных слоев  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ . Показано, что в двухкомпонентной системе перетекание атомов кислорода с нанокластеров  $\text{CeO}_2$  на наночастицы  $\text{In}_2\text{O}_3$  приводит к сдвигу максимума сенсорной кривой в область низких температур и к значительному увеличению сенсорного эффекта. Результаты теоретических расчетов хорошо согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения в связи с использованием современного математического аппарата и обоснованных расчетных методов квантовой химии, физической кинетики и статистической физики.

Обращает на себя внимание большой объем теоретической работы, выполненной Курмангалеевым К.С. Полученные экспериментальные данные надежны, а их интерпретация и основные выводы обоснованы. Расчеты проведены грамотно, на хорошем теоретическом уровне. Высокой научной значимостью обладают полученные систематические данные о влиянии структуры и состава наноконкомпозитных систем на электрофизические и сенсорные свойства, а также возможность прогнозирования чувствительности сенсора. Представленная диссертационная работа имеет большую практическую значимость, поскольку полученные результаты необходимы для разработки и создания различных кондуктометрических сенсоров.

Диссертационная работа Курмангалеева К.С. написана строгим научным языком, рисунки содержат всю необходимую информацию о проведенных исследованиях.

При чтении диссертации возникли некоторые замечания:

1. Как правило, используемые в диссертации обменно-корреляционные функционалы приводят к недооценке ширины запрещенной зоны, поэтому использование Хаббардовской коррекции  $\text{DFT} + \text{U}$  для локализованных уровней  $d$ -оболочек  $\text{In}$  позволило бы устранить неточность, связанную с использованием обобщенной градиентной аппроксимации, и получить

корректную оценку ширины запрещенной зоны, а вместе с ней и электронную плотность состояний.

2. Следовало бы подробнее описать, на основе каких данных в диссертации утверждается, что  $O_2$  в результате адсорбции является акцептором электронной плотности.

3. На страницах 53–54 диссертации помимо основной информации о расчёте энергии адсорбции, которая используется в дальнейшем при построении модели пространственного распределения электронной плотности, дополнительно рассчитаны СТМ изображения стехиометрической и дефектной поверхности оксида индия. Говорится о причинах появления изображения при различных напряжениях смещения, но не приводятся плотности состояний. Это упростило бы понимание написанного текста.

4. В главе 2 имеется фраза: «Согласно теоретическим исследованиям при адсорбции атома и молекулы кислорода на стехиометрическую поверхность стабильных структур с этими частицами не наблюдается ни на поверхности (111), ни на поверхности (011).» Здесь стоит упомянуть, что расчёты адсорбции производились без включения дисперсионных (Ван-дер-Ваальсовых) сил. Полагаю, что полное описание в данном случае необходимо было бы проводить с использованием нелокальных корреляционных функционалов, учитывающих подобное взаимодействие.

Высказанные замечания не затрагивают сути и основных выводов и ни в коей мере не снижают высокую оценку диссертационной работы К.С. Курмангалеева. Выполнен большой объем работы, получены новые, оригинальные и достоверные результаты. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. Опубликованные статьи в достаточной степени отражают суть и основные результаты работы.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года. Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой построена модель распределения электронной плотности в шарообразных

наночастицах, позволяющая описать работу одно- и двухкомпонентных наноструктурированных кондуктометрических датчиков. Автор диссертации Курмангалеев Кайрат Сансыбаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент:

главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и молекулярного моделирования Центра фотохимии Российской академии наук Федерального государственного учреждения «Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»  
профессор, д.х.н.



А. А. Багатурьянц

Подпись г.н.с. Багатурьянца А.А. заверяю:  
ученый секретарь ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,  
к.ф.-м.н.



Л.А. Дадинова

18 октября 2022 года

Адрес: 119421 г. Москва, ул. Новаторов, д.7а, корп.1.

Тел.: +7 (495) 936-77-53

E-mail: bagaturyants@gmail.com