

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

Диссертация Курмангалеева К.С. посвящена построению математической модели распределения электронов проводимости в шарообразных полупроводниковых наночастицах, позволяющая описать работу одно- и двухкомпонентных кондуктометрических датчиков. Её актуальность связана с тем, что именно двухкомпонентные (бинарные) сенсоры являются наиболее чувствительными по сравнению с однокомпонентными, при этом материал датчика состоит из каталитически активных нанокластеров и наночастиц, обогащенных электронами. Однако оптимальный выбор состава чувствительного слоя следует осуществлять на основе физически обоснованной модели, что и определяет важность проделанной работы.

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

Во **введении** обсуждается актуальность темы, ее цели и задачи, представлены основные положения и результаты, выносимые на защиту, научная и практическая значимость работы, а также вклад автора в исследование.

В первой главе описывается класс материалов прозрачных проводящих оксидов и приводятся сведения об их практическом использовании, и причинах их электронного типа проводимости. Далее рассматривается объемная структура оксида индия, классификация её низкоиндексных поверхностей. Также в этой главе рассматривается эволюция моделей сенсорного отклика полупроводниковых материалов.

Во второй главе описан метод теории функционала плотности, используемый для расчёта теплоты адсорбции молекул кислорода и нахождения её стабильной конфигурации на поверхности. Приводятся расчетные параметры, подробно изложена процедура их выбора (проверка на сходимость полной энергии системы относительно этих параметров). Вводятся модельные представления поверхности оксида индия, рассчитываются СТМ-изображения. А также приводится используемая в последующих главах оценка констант скорости сенсорного процесса.

В третьей главе развита модель распределения электронов проводимости в объеме наночастицы с учетом физико-химических процессов на ее поверхности. Теоретически получена температурная зависимость в виде «колокола», с максимумом при 598 К, отвечающая количеству адсорбированных ионов кислорода на поверхности наночастицы. На основе этой кривой объяснены экспериментальные данные из литературных источников по зависимости от температуры сопротивления наноструктурированной плёнки в воздухе. Показано, что распределение электронов внутри наночастицы, особенно вблизи поверхности, весьма неоднородно, и возникающее поле внутри наночастицы составляет $\sim 10^8$ В/м.

В четвертой главе вводится предположение о наличии спилловера атомов кислорода в двухкомпонентной системе $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$, и приводятся данные о возможности такого процесса. Учёт спилловера позволяет объяснить рост неоднородности распределения электронной плотности по

радиусу наночастицы In_2O_3 и, как следствие, увеличению сопротивления на воздухе системы $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ по отношению к системе In_2O_3 .

В пятой главе с использованием пространственного распределения электронной плотности развита методика сопоставления теоретических и экспериментальных результатов по зависимости сенсорного эффекта от температуры для однокомпонентной и двухкомпонентной систем. Рассмотрение проводилось на примере чувствительности к водороду датчиков на основе наночастиц In_2O_3 и смешанных слоев $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ (нанокластеры CeO_2 и наночастицы In_2O_3). Оказалось, что в системе $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ перенос атомов O с нанокластеров на наночастицы обеспечивает сдвиг максимума кривой по отношению к сенсорному эффекту в системе In_2O_3 в область низких температур. При этом сенсорный эффект заметно увеличивается. Полученные результаты находятся в согласии с литературными данными.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных расчетных методов квантовой химии, статистической физики, математического аппарата, который применяется для решения нелинейных уравнений химической кинетики и уравнения Пуассона.

Диссертационная работа Курмангалеева К.С., несмотря на сложность материала, написана понятным языком, графический материал содержит необходимую информацию.

Хотя общий уровень работы достаточно высок, к ней имеется ряд замечаний:

1. На стр. 27 диссертации имеется фраза «проводимость в системе наночастиц определяется переходами электронов между соседними наночастицами». В связи с этим возникает вопрос о природе, вернее о механизме проводимости в полупроводниковой плёнке, в частности, в

- описываемой в диссертации наноструктурированной плёнке оксида индия.
2. В диссертации (стр. 76) говорится о кислородных формах адсорбата в разных температурных диапазонах. Хотелось бы уточнить, на каком основании автор утверждает, что путь, по которому протекает накопление различных форм кислорода на поверхности наночастицы, несущественен. Непонятно, как выбор каталитической схемы окисления влияет на результаты расчётов модели, представленной в третьей главе.
 3. На той же стр. 76 текста диссертации, очень кратко написано о заряженной форме кислорода на поверхности металлоксидов. Здесь следовало подробнее бы остановиться, указав экспериментальные методы их обнаружения, привести конкретные примеры.
 4. Представляло бы интерес выяснить, как в построенной модели для однокомпонентной системы изменения концентрации водорода сказываются на поведении температурной зависимости сенсорного эффекта (в лучшем случае сравнить с экспериментальными данными).
 5. В таблице 4 некоторые величины следовало бы привести к одинаковой размерности.

Приведенные замечания не затрагивают важных результатов, а также основных выводов работы и не снижают высокую оценку диссертации К.С. Курмангалеева. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. Опубликованные статьи отражают смысл и 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 от 24 сентября 2013 года.

Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой построена модель распределения электронов проводимости в шарообразных полупроводниковых наночастицах, позволяющая описать работу кондуктометрических сенсоров на основе одно- и двухкомпонентных оксидных систем. 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:

доцент кафедры общей физики и молекулярной электроники

Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова,

д.ф.-м.н.



П.А. Форш

11999 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

Физический факультет МГУ

Тел.: +7 (495) 939-39-22

E-mail: forsh@physics.msu.ru

Подпись доцента П.А. Форша заверяю:

Декан физического факультета МГУ

профессор



Н.Н. Сысоев