

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН ИОНХ РАН

чл.-корр. РАН, д.х.н.

В.К.Иванов

«09 марта» 2022 г.



Отзыв ведущей организации 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

Диссертационная работа Курмангалеева К.С. посвящена развитию математической модели распределения электронной плотности в полупроводниковых наночастицах и описанию работы одно- и двухкомпонентных газовых датчиков на основе этой модели. В работе с использованием теории функционала электронной плотности определены параметры адсорбции молекулярного кислорода на поверхность наночастиц, на основе экспериментальных результатов проведены оценки констант скорости реакций на поверхности наночастиц и найдена зарядовая структура оксидных наночастиц в одно- и двухкомпонентных сенсорных системах.

Актуальность диссертации К.С. Курмангалеева следует из того, что кондуктометрические сенсоры, содержащие в качестве чувствительного слоя металлоксидную пленку, в настоящее время являются распространенным средством детектирования различных химических соединений в газовой фазе. Одним из перспективных путей усовершенствования сенсоров является использование двухкомпонентных металлоксидных нанокомпозитов, содержащих насыщенные электронами и каталитически активные наночастицы. Это важно для сенсоров, детектирующих предельно допустимые концентрации взрывоопасных и отравляющих газов в окружающей атмосфере и промышленности. Для оптимального подбора пар оксидов необходимо иметь достоверную модель чувствительного слоя, состоящего из полупроводниковых наночастиц. Исходя из вышесказанного, очевидно, что тема рассматриваемой диссертационной работы является актуальной.

Научная новизна работы заключается в том, что с учетом влияния температуры, давления кислорода и анализируемого газа получено распределение электронов проводимости в полупроводниковых наночастицах различного размера. В рамках теории

функционала плотности рассчитаны теплота и энергия активации адсорбции, а также частоты валентных колебаний адсорбированной молекулы кислорода. Экспериментально исследована кинетика изменения сопротивления наноструктурированной плёнки In_2O_3 , и оценены константы скорости ряда физико-химических процессов на поверхности наночастиц. С использованием этих данных проведено описание сенсорного процесса, хорошо согласующееся с экспериментом на примере чувствительности к водороду систем In_2O_3 и $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$. Все данные результаты получены впервые.

Практическая значимость работы. В работе развиты методы расчета радиального распределения электронов проводимости в оксидных наночастицах при различных физико-химических процессах на поверхности. На примере системы $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ показано влияние второго компонента (CeO_2) на проводящие и сенсорные свойства. Эти результаты важны не только для рассматриваемой в диссертации сенсорной активности полупроводниковых систем, но и, например, при исследовании магнитных, каталитических, фотоэлектрических диэлектрических свойств нанокompозитов. Кроме того с помощью разработанной модели можно подбирать оптимальные рабочие параметры для работы сенсоров.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 112 страницах и содержит 39 рисунков, 5 таблиц и библиографию из 116 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, показаны ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, сформулированы цели и задачи работы, применяемые методы и личный вклад автора.

В **первой главе** на примере In_2O_3 описывается структура объемной и поверхностной частей прозрачных проводящих оксидов. Приведен обзор экспериментальных работ по сенсорному отклику в двухкомпонентных наноструктурированных полупроводниковых системах, рассмотрены также теоретические подходы к описанию проводимости и сенсорного эффекта в таких материалах.

Во **второй главе** описаны результаты расчетов параметров адсорбции кислорода на стехиометрической и дефектной поверхности оксида индия, рассчитаны СТМ-изображения поверхности оксида индия при различных напряжениях смещения, а также получены оценки констант скоростей сенсорного процесса.

В **третьей главе** приводится расчёт статистической суммы для электронов на донорных вакансиях и кислородных ловушках. Нахождение статистической суммы, а вместе с ней и свободной энергии, позволяет вычислить среднее число частиц в каждой из

подсистем. Помимо этого дан вывод уравнений, при решении которых получаются радиальные зависимости концентраций электронов проводимости в шарообразной полупроводниковой наночастице. Расчеты распределения электронов проведены на примере материала In_2O_3 .

В четвертой главе в модель, описанную в третьей главе, вводится механизм перетекания атомов кислорода, обусловленный наличием на поверхности наночастиц In_2O_3 мелких нанокластеров CeO_2 . Найдены распределения электронной плотности в двухкомпонентных полупроводниковых системах при различных температурах и радиусах наночастиц с учетом физико-химических процессов на их поверхности.

В пятой главе дана интерпретация экспериментальных результатов по сенсорному эффекту с использованием распределения электронной плотности в объеме наночастиц, параметров, рассчитанных квантово-химическими методами, а также экспериментальных оценок констант скорости сенсорного процесса. Все эти результаты были получены в предыдущих главах для однокомпонентных (In_2O_3) и двухкомпонентных ($\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$) систем, для которых имелись экспериментальные данные. Сопоставление теоретических результатов с экспериментальными продемонстрировало разумность предложенной в диссертации модели для нанокластеров CeO_2 на поверхность наночастиц In_2O_3 .

Работа выполнена автором самостоятельно на высоком научном и методическом уровне. В диссертации подробно представлены теоретическое описание и используемые численные методики. Полученные результаты надежно обоснованы.

По диссертационной работе Курмангалеева К.С. можно сделать следующие замечания:

1. Во второй главе при расчете энергии адсорбции атомов и молекул кислорода используется четыре слоя оксида индия, что, по-видимому, достаточно. Стоило бы для полноты картины рассмотреть также пределы зависимости этой энергии от количества слоёв.
2. В третьей главе следовало бы указать границы применимости модели распределения электронной плотности для наночастиц.
3. В разделе 3.3 приводятся данные по численному моделированию распределения электронной плотности в наночастице с учетом различных физико-химических процессов на ее поверхности. Однако в диссертации следовало бы дать более полную информацию о соответствующих алгоритмах решения уравнений.

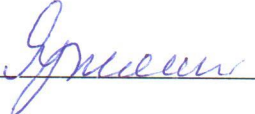
4. В ряде случаев, например, на стр. 84, не указано, какие из параметров неэмпирические или экспериментальные, а какие являются параметрами модели.

Отмеченные недостатки не снижают научной значимости представленной работы. Доклад Курмангалеева К.С. был заслушан, детально обсужден и одобрен на семинаре Лаборатории квантовой химии ИОНХ РАН (протокол № 4 от 01.11.2022).

Поставленные в работе задачи выполнены в полном объеме с привлечением широко апробированных современных теоретических методов исследования. Выдвигаемые на защиту положения хорошо обоснованы и логически следуют из полученных результатов. Они полностью отражены в автореферате и публикациях Курмангалеева К.С. в российских и международных изданиях, входящих в перечень ВАК.

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, и является законченной научно-квалификационной работой, в которой разработана модель распределения электронной плотности в полупроводниковых наночастицах, позволяющая на ее основе описать работу одно- и двухкомпонентных газовых 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.

Ведущий научный сотрудник лаборатории квантовой химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)
доктор физико-математических наук, доцент

 В.Г. Яржемский

Старший научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)
кандидат химических наук

 А.В. Копытин

07 ноября 2022 года

119991 г. Москва, Ленинский просп., д. 31

Телефон: +7 (910) 405-33-49

E-mail: vgyar@igic.ras.ru, ionix@igic.ras.ru