

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Алмаева Алексея Викторовича

**«ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕНСОРОВ
ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА»,**

представленную на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

по специальности 01.04.10 – «Физика полупроводников»

Диссертационная работа А. В. Алмаева посвящена разработке физических основ функционирования резистивных сенсоров низких концентраций водорода на основе тонких пленок диоксида олова. Такие приборы представляют интерес для создания систем диагностики ряда заболеваний при помощи анализа состава выдыхаемой человеком смеси. Кроме того развитие атомной и водородной энергетики требует разработки эффективных систем безопасности на основе сенсоров водорода. Однако, несмотря на высокую чувствительность и быстроедействие сенсоров водорода на основе диоксида олова, их внедрение в производство ограничено рядом недостатков. К этим недостаткам относятся зависимость характеристик приборов от неконтролируемых изменений влажности окружающей среды, дрейф характеристик сенсоров при долговременных испытаниях, отсутствие объективных моделей взаимодействия частиц газов и полупроводниковой пленки. Решение этих проблем, которое сделано в диссертационной работе А. В. Алмаева, является актуальным.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и восьми приложений, изложенных на 184 страницах машинописного текста. Диссертационная работа содержит 50 рисунков, 13 таблиц и список литературы из 179 наименований.

Во введении дана общая характеристика диссертационной работе, обсуждаются актуальность темы и степень её разработанности, формулируются цели и задачи исследования, приводятся положения, выносимые на защиту, а также их научная новизна, теоретическая и практическая значимость, личный вклад автора, информация об апробации результатов диссертации.

В первой главе диссертационной работы приведен обзор литературы, в котором описаны закономерности химической адсорбции частиц газов на поверхности диоксида олова, изменения электрофизических и газочувствительных характеристик сенсоров при

воздействии молекул кислорода, водорода и воды. Обсуждаются влияние модификаторов и режима термоциклирования на характеристики сенсоров. Подробно рассмотрен дрейф приборов при долговременных испытаниях. В конце главы на основе изложенной информации формулируются цели и задачи исследования.

Во второй главе описаны технология создания тонкопленочных сенсоров на основе диоксида олова, измерительная аппаратура, методики измерений характеристик сенсоров в различных условиях. Для проведения исследований были созданы приборы четырех серий, отличающиеся модифицирующими добавками: Pt/Pd/SnO₂:Sb (1), Au/SnO₂:Sb, Au (2), Pt/Pd/SnO₂:Sb, Ag, Y (3), Ag/SnO₂:Sb, Ag, Y (4).

Третья глава посвящена исследованию характеристик сенсоров на основе тонких пленок диоксида олова в атмосфере чистого воздуха. На основе анализа временных зависимостей проводимости сенсоров в режиме термоциклирования разработан метод определения величины изгиба энергетических зон на границах раздела нанокристаллов SnO₂ в поликристаллических тонких пленках диоксида олова. Обоснованы условия определения величины изгиба энергетических зон при помощи этого метода, показаны его преимущества.

В четвертой главе представлена модель диссоциативной адсорбции молекул водорода и воды на поверхности тонких пленок диоксида олова. В рамках этой модели предполагается существование на поверхности полупроводника трёх типов адсорбированных частиц: O⁻, OH, OH⁻. При этом в предложенных выражениях для описания изменения изгиба энергетических зон при увеличении концентрации молекул водорода и воды в воздухе учитывается перезарядка гидроксильных групп на поверхности SnO₂. При помощи полученных выражений и метода определения изгиба энергетических зон проведен подробный анализ характеристик сенсоров водорода на основе тонких пленок Pt/Pd/SnO₂:Sb в широком интервале изменения концентрации H₂, влажности газовой смеси и рабочей температуры приборов. На основе полученных результатов предложен метод определения низких концентраций водорода в воздухе с погрешностью менее 5 %. Кроме того, разработаны рекомендации по снижению влияния неконтролируемых изменений влажности газовой смеси на погрешность определения низких концентраций водорода в воздухе при помощи исследуемых сенсоров.

В пятой главе при помощи предложенных моделей рассматриваются характеристики сенсоров с различными модификаторами при работе в режиме термоциклирования в широком интервале изменения концентрации H_2 , влажности газовой смеси и рабочей температуры приборов. Предложен механизм влияния модификаторов на процесс детектирования водорода сенсорами.

Шестая глава посвящена исследованию дрейфа характеристик сенсоров при долговременных испытаниях. Предложены механизмы, обуславливающие наблюдаемые при этом изменения характеристик и структуры сенсоров. Разработаны рекомендации по снижению дрейфа приборов.

Все основные результаты работы являются новыми. К наиболее значимым результатам, полученным в ходе проведенного А. В. Алмаевым диссертационного исследования, следует отнести:

1) разработку метода определения величины изгиба энергетических зон на границах раздела нанокристаллов SnO_2 в поликристаллических тонких пленках диоксида олова;

2) полученные выражения для зависимости изгиба энергетических зон от концентрации молекул водорода, воды и рабочей температуры сенсоров, которые позволяют описать результаты эксперимента;

3) исследованные в режиме термоциклирования характеристики сенсоров на основе тонких пленок диоксида олова, модифицированных платиной, палладием, серебром, иттрием и золотом, и установленную роль этих модификаторов;

4) проанализированный дрейф характеристик сенсоров при долговременных испытаниях и разработанные рекомендации по снижению дрейфа;

5) разработанный метод определения низких концентраций водорода в воздухе с погрешностью менее 5 %.

Достоверность полученных результатов основана на применении хорошо апробированных аналитических методов исследований, согласии результатов, полученных различными методами и воспроизводимости результатов при неоднократном повторении измерений.

В диссертации последовательно излагаются все основные результаты, что позволяет сделать вывод об обоснованности положений, выносимых на защиту. Все задачи, поставленные в исследовании, успешно решены.

Однако по диссертации можно сделать некоторые замечания.

1. На мой взгляд, автору диссертации следовало бы прочитать работы оппонента, опубликованные по теме, связанной с темой диссертации, и сослаться на них: (1) N.P.Zaretskiy, L.I. Menshikov, A.A.Vasiliev. On the origin of sensing properties of the nanostructured layers of semiconducting metal oxide materials. Sensors and Actuators, B, Chemical, 170, p. 148-157 (2012). (2) N.P.Zaretskiy, L.I.Menshikov, A.A.Vasiliev,. Theory of gas sensitivity of nanostructured MOX layers. Charge carrier self-exhaustion approach. Sensors and Actuators, B. Chemical. 175, p. 234-245 (2012). Кроме того, было бы полезно ознакомиться с работами, опубликованными Л.И.Трахтенбергом и его коллегами: в этих работах также затрагиваются вопросы, близкие к теме диссертации.
2. В работе в качестве основного предположения используется гипотеза о том, что проводимость полупроводникового материала определяется энергетическими барьерами между частицами диоксида олова. Но это предположение требует более детального обоснования. Дело в том, что размер частиц, из которых состоит газочувствительный слой, упомянут кратко и только в тексте диссертации. При этом использованная автором атомно-силовая микроскопия (АСМ) не самый подходящий метод для определения размеров кристаллитов. Значение концентрации носителей тока в диссертации я не нашел вообще. Его можно косвенно оценить по площади, занятой кусочками сурьмы на мишени, но его действительное значение может очень сильно отличаться от этой величины. Между тем, при объеме частиц диоксида олова $\sim 10^{-18}$ см³ и концентрации носителей $<10^{19}$ см⁻³ (эти величины, как мне кажется, следуют из анализа диссертации) ситуация может быть пограничной между наличием и отсутствием барьеров между частицами и сильно зависеть от концентрации газа, температуры и т.д. Всё это требует более внимательного анализа.
3. В 4-ой главе автор предполагает, что на поверхности частиц диоксида олова присутствуют только ионы O⁻, OH⁻ и нейтральные OH радикалы. Почему это так, не очень понятно. Почему на поверхности не могут присутствовать, например, другие заряженные формы кислорода (O₂⁻, O²⁻)? Как на поверхности может быть адсорбирован нейтральный радикал OH, у которого энергия сродства к электрону равна 2,16 эВ? Было бы полезно попытаться каким-нибудь методом определить,

что именно сорбировано на поверхности, так как без этого анализа предположения представляются несколько голословными.

4. Требуют мотивированного обоснования предположения автора о диссоциации молекул воды на поверхности. Энергия связи в молекуле воды равна 495 кДж/моль (больше 5 эВ), поэтому такой механизм вряд ли может иметь место. Маловероятной представляется десорбция радикалов ОН с поверхности. Было бы правильно подтвердить эти предположения экспериментальными данными, например, обнаружить в газовой фазе радикалы ОН, десорбированные с поверхности диоксида олова. Хотелось бы, чтобы автор проанализировал, как соотносятся эти предположения со Вторым началом термодинамики.

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, которая выполнена на высоком уровне и вносит вклад в развитие физики полупроводников. Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в ведущих научных журналах, входящих в перечень ВАК, и представлены на многочисленных конференциях. Публикации по теме диссертации полностью раскрывают положения, выносимые на защиту. Автореферат достаточно полно отражает положения, выводы и рекомендации, содержащиеся в диссертационной работе.

Диссертационная работа А. В. Алмаева «Электрические и газочувствительные характеристики сенсоров водорода на основе тонких пленок диоксида олова» соответствует паспорту специальности по специальности 01.04.10 – «Физика полупроводников» по физико-математическим наукам.

Диссертационная работа А. В. Алмаева «Электрические и газочувствительные характеристики сенсоров водорода на основе тонких пленок диоксида олова» является научно-квалификационной работой, в которой решены научные задачи, имеющие значение для развития физики полупроводников, что соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями, внесенными постановлением Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Алмаев Алексей Викторович, заслуживает присуждения ему искомой ученой

степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – Физика полупроводников.

Официальный оппонент

Доктор технических наук (05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нано-электроника, приборы на квантовых эффектах), ведущий научный сотрудник Курчатовского комплекса физико-химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
тел. +7 (495) 196-70-11,
e-mail: vasiliev_aa@nrcki.ru, a-a-vasiliev@yandex.ru.

Алексей Андреевич Васильев

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
адрес: 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1;
телефон (499) 1969539;
e-mail: nrcki@nrcki.ru;
адрес сайта: <http://www.nrcki.ru>;

16.02.2018

Подпись Васильева Алексея Андреевича заверяю

Главный учёный секретарь
НИЦ «Курчатовский институт»



С.Ю. Стремоухов