

**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»

На современном этапе развития электроники появляется большой интерес к исследованию металлооксидных соединений типа  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и т.д. Большая ширина запрещенной зоны, фотокаталитические и оптические свойства, сильная зависимость характеристик от посторонних примесей и стехиометрического соответствия открывают новые возможности перед учеными и разработчиками. С другой стороны металлооксидные полупроводники зарекомендовали себя одним из самых приемлемых материалов для создания датчиков газов. Первые работы в этом направлении появились в 60-х гг. XX столетия. Отсутствие однозначных моделей процессов, происходящих на поверхности полупроводников при контакте с частицами газов, и сильная зависимость характеристик приборов от технологии, применяемой для формирования чувствительных элементов на основе металлооксидных соединений, и последующих обработок тормозят разработку надежных приборов. Однако с каждым днем возрастает необходимость в высокочувствительных, надежных датчиках многих газов, способных реагировать на изменение состава атмосферы на уровне нескольких ppm (1 миллионная часть). Надежность и газочувствительные характеристики датчиков на основе металлооксидных полупроводников удастся улучшить путем подбора соответствующей технологии, модификации материала чувствительного элемента датчика добавками металлических катализаторов и подбора режима работы. Ранее было показано, что благодаря высокой удельной поверхности и относительной стабильности тонкие пленки диоксида олова являются наиболее подходящим материалом для создания датчиков низких концентрации газов, в том числе и водорода. В связи с этим тема диссертационной работы Алмаева А. В., посвященной разработке моделей функционирования сенсоров водорода на основе тонких пленок диоксида олова с различными металлическими добавками в режиме работы термоциклирования с учетом влияния факторов, приводящих к снижению надежности приборов, является актуальной.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 179 наименований, восьми приложений и содержит 184 страницы машинописного текста, 50 рисунков, 13 таблиц.

Во введении диссертации обоснована актуальность темы, представлена степень её разработанности, сформулированы цель и задачи исследования, описаны методы, применяемые для решения поставленных задач исследования, приведены научные положения, выносимые на защиту, а также их научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, личный вклад автора и информация об апробации результатов диссертации.

Первая глава диссертации является аналитическим обзором литературы. Описаны основные закономерности процессов химической адсорбции частиц кислорода, водорода

и молекул воды на поверхность диоксида олова. Представлены механизмы транспорта электронов в поликристаллическом диоксиде олова, а также экспериментальные данные по влиянию внешних факторов на проводимость  $\text{SnO}_2$ . Приведен анализ работ, посвященных исследованию дрейфа характеристик сенсоров, влиянию модификаторов и термоциклирования на характеристики датчиков водорода. В конце главы формулируются цель и задачи исследования.

Во второй главе диссертационной работы описаны методики измерения проводимости датчиков при различных условиях и необходимая для этого измерительная аппаратура, а также технология создания датчиков водорода на основе тонких пленок диоксида олова. С учетом результатов литературного обзора для проведения исследований были созданы образцы четырех серий со сложными модифицирующими добавками:  $\text{Pt/Pd/SnO}_2\text{:Sb}$  (1),  $\text{Au/SnO}_2\text{:Sb, Au}$  (2),  $\text{Pt/Pd/SnO}_2\text{:Sb, Ag, Y}$  (3),  $\text{Ag/SnO}_2\text{:Sb, Ag, Y}$  (4).

Третья глава диссертации посвящена главным образом анализу временных зависимостей проводимости датчиков в режиме термоциклирования в атмосфере чистого воздуха. На основе этого предложен оригинальный метод определения величины изгиба энергетических зон на границах раздела зерен  $\text{SnO}_2$  в поликристаллической пленке диоксида олова, основанный на инерционности процесса десорбции ионов кислорода на поверхности полупроводника при резком падении рабочей температуры датчика. Судя по содержанию третьей главы, метод позволяет сократить время определения изгиба энергетических зон до 8 с и применим для всех выбранных датчиков независимо от модификаторов. При этом погрешность в определении искомой величины составляет 0,01 эВ.

В четвертой главе диссертации показано, что экспериментальные данные по влиянию молекул водорода и воды на характеристики сенсоров не удается описать существующими моделями. Главной причиной этому служит распространённое предположение о том, что образованные после взаимодействия атомарного водорода с ранее хемосорбированным кислородом отрицательно заряженные гидроксильные группы мгновенно нейтрализуются и десорбируются. На самом деле заряд ОН-групп определяется функцией распределения электронов по локальным уровням гидроксильных групп в запрещенной зоне  $\text{SnO}_2$ . Из этого следует необходимость решения кинетического уравнения процесса адсорбции нейтральных атомов водорода на центры, занятые ионами  $\text{O}^-$  с учетом того, что только часть образуемых гидроксильных групп нейтрализуется и десорбируется.

Используя решение кинетического уравнения, получены выражения, точно описывающие экспериментальные данные, для зависимостей изгиба энергетических зон и отклика сенсоров от влажности окружающей среды, концентрации молекул водорода и рабочей температуры датчиков.

Впервые показаны зависимости изгиба энергетических зон на границе раздела зерен  $\text{SnO}_2$  в пленке диоксида олова от концентрации молекул водорода, влажности и температуры в широком интервале изменения этих величин.

На основе предложенной модели разработаны два метода определения низких концентраций водорода в воздухе, отличающиеся погрешностью на уровне 5 %. Также предложены рекомендации по снижению влияния неконтролируемых изменений влажности окружающей среды на точность показаний датчиков.

В пятой главе, при использовании предложенной модели диссоциативной адсорбции молекул  $H_2$  и  $H_2O$  на поверхности тонких пленок диоксида олова, проведен анализ влияния различных металлических модификаторов на характеристики датчиков. Установлена роль этих модификаторов, заключающаяся в установлении различных темпов диссоциации молекул водорода и воды при их взаимодействии с поверхностью датчика.

Шестая глава посвящена исследованию дрейфа характеристик сенсоров при долговременных испытаниях. Предложено объяснение наблюдаемым изменениям величины изгиба энергетических зон и отклика датчиков на водород с увеличением времени эксплуатации. Наиболее полезным результатом этой главы является установление того факта, что путем введения определенных модификаторов можно снизить темп дрейфа характеристик датчиков при эксплуатации.

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, являются новыми и физически обоснованными. Их достоверность основана на согласии результатов, полученных различными методами и воспроизводимостью результатов при неоднократном повторении измерений. Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации не вызывает сомнения.

К диссертационной работе, однако, имеются несколько замечаний:

1. Отсутствуют результаты исследования датчиков на основе немодифицированного диоксида олова, которые бышний раз подчеркнули преимущество использования металлических добавок.
2. В работе отсутствуют исследования состава пленок современными методиками рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии и т.д. Полученные этими методиками экспериментальные данные дополнили бы информацию о структуре поверхности пленок диоксида олова, полученную атомно-силовой микроскопией и её изменениях при долговременных испытаниях датчиков. К этому же, можно отнести отсутствие какой – либо информации об изменениях структуры пленок при модификации металлами.
3. Несмотря на множество технических решений, изложенных в диссертации, среди трудов автора отсутствуют ссылки на объекты интеллектуальной собственности.

Указанные замечания не влияют на оценку диссертационной работы Алексея Викторовича Алмаева. Полученные в диссертации результаты обладают несомненной новизной и дают вклад в развитие физики полупроводников. Результаты исследования прошли необходимую апробацию на международных, зарубежных и всероссийских научных конференциях и симпозиумах. Основные результаты диссертационного исследования отражены в 23 работах, в том числе в 8 статьях в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук. Публикации по теме диссертации полностью раскрывают положения, выносимые на защиту. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Алмаева А. В. «Электрические и газочувствительные характеристики сенсоров водорода на основе тонких пленок диоксида олова» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, соответствующую п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., 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

Заведующий лабораторией радиационного и космического материаловедения  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Томский государственный университет систем  
управления и радиоэлектроники»,  
доктор физико-математических наук  
(01.04.10 - Физика полупроводников и диэлектриков),  
Профессор

Михаил Михайлович Михайлов

08.02.2018

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники», адрес: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 40; телефон +7 (3822) 510-530; E-mail: office@tusur.ru; адрес сайта: http://www.tusur.ru

Подпись Михайлова Михаила Михайловича удостоверяю

Ученый секретарь ТУСУР



Елена Викторовна Прокопчук