

ОТЗЫВ

оппонента профессора Петрова Виктора Владимировича на диссертацию соискателя Рябко Андрея Андреевича на тему «Физико-технологические основы формирования гибридных наносистем «наностержни оксида цинка – коллоидные квантовые точки», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 – технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Актуальность темы диссертации

Одним из перспективных направлений в материаловедении является создание гибридных иерархических структур, сочетающих элементы 0, 1D, 2D и 3D размерностей, которые расширяют функциональные возможности новых материалов. Среди гибридных наносистем особый интерес представляют наностержни оксида цинка (ZnO-НС) в сочетании с коллоидными квантовыми точками.

ZnO-НС могут быть синтезированы недорогими химическими способами. Химические технологии формирования ZnO-НС, после отработки их параметров, можно использовать не только для формирования лабораторных образцов, но и для более масштабных целей. Известно, что ZnO-НС демонстрируют хорошие газочувствительные свойства и фотокаталитическую активность. Модификация наностержней оксида цинка коллоидными квантовыми точками с более узким энергетическим зазором может способствовать активации газочувствительности и фотокатализа наностержней оксида цинка облучением в видимой области спектра. Оптическая активация газовых сенсоров на основе оксида цинка снижает рабочие температуры, делает их более пригодными и долговечными. Гибридные системы на основе наностержней оксида цинка и коллоидных квантовых точек перспективны также для создания фотовольтаических элементов с объемным гетеропереходом.

Диссертационная работа Рябко Андрея Андреевича посвящена физико-технологическим основам формирования гибридных наносистем на основе наностержней оксида цинка и коллоидных квантовых точек AgInS_2 . Таким образом, тема рассматриваемой диссертации, безусловно, является актуальной.

Новизна и достоверность основных выводов и результатов работы.

Наиболее ценными научными результатами, выносимыми на защиту, являются:

1. Разработаны основы двухэтапной методики формирования ZnO-НС, позволяющей управлять плотностью зародышевых центров с последующим контролем роста нанокристаллов оксида цинка с заданной формой и размерами.
2. Предложен способ конформного покрытия ZnO-НС тонким (5-6 нм) слоем оксида алюминия методом атомно-слоевого осаждения, обеспечивающий снижение электрического сопротивления покрытия из оксида цинка в $10^4 - 10^5$ раз.
3. Показаны принципиальные возможности развития комбинированного режима активации газочувствительности ZnO-НС путем нагрева (до 150 °С) и импульсного ультрафиолетового облучения для снижения рабочей температуры сенсора газа.

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается:

– согласием с результатами измерений независимыми современными физическими методами и сравнением с литературными данными, в случаях, когда сопоставление таких данных возможно.

- апробацией основных научных результатов на научно-технических конференциях, школах и семинарах различного, в том числе международного уровня.
- экспертизой опубликованных статей, содержащих результаты работы, в научных реферируемых журналах.

Ценность для науки и практики

Ценность проведенной работы для науки и практики состоит в разработке методик атомно-молекулярного дизайна наноструктур оксида цинка 1D размерности (наностержней), 3D иерархических структур на основе нанообъектов 1D и 2D-размерности, гибридных структур на основе наностержней ZnO и коллоидных квантовых точек AgInS₂ (0D нанообъектов) для различных функциональных применений, в том числе адсорбционных газовых сенсоров, фотокатализаторов и фотовольтаических структур. Среди результатов, имеющих практическую ценность, следует выделить следующие:

- продемонстрирована возможность использования метода индикатрис светорассеяния для экспресс-контроля геометрических параметров синтезируемых покрытий из наностержней оксида цинка. (Устройство для исследования материалов методом индикатрис светорассеяния защищено патентом на полезную модель РФ № 167044)
- предложен фотокатализатор на основе наностержней оксида цинка с использованием пористого носителя, позволяющий проводить экологическую очистку состава воды от органических загрязнений без этапа фильтрации воды от порошка-фотокатализатора.
- усовершенствована методика формирования сенсорных слоев на основе наностержней оксида цинка с использованием ультразвукового спрей-пиролиза и низкотемпературного гидротермального метода, обладающих высокой чувствительностью к парам изопропилового спирта.

Общая оценка диссертационной работы

Диссертационная работа выполнена на хорошем научном уровне и представляет собой законченное научное исследование.

Автореферат правильно отражает содержание диссертационной работы.

Работы соискателя опубликованы в ведущих российских журналах и известны специалистам по выступлениям на конференциях международного и всероссийского уровня.

Всего по теме диссертации опубликовано 22 работы, среди которых семь публикаций в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, 17 публикаций в изданиях, входящих в базы Web of Science и Scopus, один патент Российской Федерации на полезную модель и две главы в двух монографиях.

Результаты работы внедрены в СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Пензенском государственном университете» и в отчетные материалы, выполненные по НИР. Представленная диссертационная работа может быть полезной для организаций, занимающихся близкой тематикой, а конкретно ИХС РАН, ФТИ РАН, МГУ, МИЭТ, Саратовский ГТУ, СПбГУ, СПбПУ, ИНЭП ЮФУ и др.

Результаты диссертационной работы, основные выводы и научные положения обоснованно отнесены к научной специальности 05.27.06 –

технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники (технические науки).

В качестве замечаний по работе можно отметить следующие:

1. В диссертации в недостаточной степени произведен статистический анализ размеров ZnO-НС. В связи с этим не произведена оценка погрешности измерения длины и диаметра ZnO-НС в подразделе 3.1.

2. В подразделе 3.2 описана модификация ZnO-НС тонким слоем оксида алюминия с целью формирования «прозрачных» электродов для фотовольтаических элементов. Однако измерения спектров оптического пропускания этих электродов не производились.

3. Для описания эффекта увеличения электрической проводимости ZnO-НС при нанесении тонкого слоя оксида алюминия, на мой взгляд, недостаточно только лишь описания зонной диаграммы, представленной на рис.3.21. В диссертации показано, что при формировании потенциальной ямы со стороны ZnO-НС на гетеропереходе ZnO-Al₂O₃ происходит увеличение концентрации электронов. Однако это должно отразиться на Zn2p РФЭС спектрах в виде плазмонного возбуждения в области 1033эВ. Но этот диапазон энергий связи на рис.3.22 отсутствует.

4. Вывод 2 в подразделе 3.5 недостаточно обоснован, так как автором проведен недостаточный анализ обзорного РФЭС спектра, представленного на рис.3.10,а. Указанный на рис.3.10,б пик O1s с энергией 532,8 эВ может также соответствовать связям С-О или гидрокарбонатам НСО₃. Для уточнения этого необходимо было проанализировать спектры высокого разрешения С1s и Zn2p. Этого сделано не было.

5. Не произведена оценка погрешности расхода воздуха и смеси воздуха с парами изопропилового спирта в измерительном стенде для исследования газочувствительности. В стенде используются ротаметры, а их погрешность может превышать 5%. Кроме этого, как следует из диссертации (с.117) «смесь направляется ... напрямую к образцу без необходимости заполнения газовой смесью всего объема измерительной ячейки», что также нигде не обосновано. Соответственно, не произведена оценка погрешности измерения параметров газочувствительности сенсорных элементов.

6. В диссертации произведены измерения отклика сенсорного элемента на основе ZnO и ZnO-НС с различными активирующими воздействиями при концентрации паров изопропилового спирта 250 - 3000 ppm. Однако измерения при концентрациях менее 250 ppm не сделаны, в связи с чем, не произведена оценка предела чувствительности сенсорных элементов к изопропиловому спирту. Кроме этого, отклик сенсорных элементов исследовался только лишь на один целевой газ.

7. В качестве замечания следует выделить использование в тексте применение нескольких формул для расчета отклика сенсорных элементов на основе покрытий с ZnO-НС (R_a/R_g и $(R_a-R_g)/R_g$). Кроме этого, на ряде рисунков представлено изменение сопротивления сенсорных элементов при воздействии целевого газа (рис.4.9-4.11), а на рисунках 4.12-4.14, 4.21-4.24, 4.26 и 4.27 представлено изменение тока. Все это усложняет процесс сравнения параметров сенсоров между собой.

8. В тексте диссертации в определенном количестве встречаются опечатки и стилистические ошибки. В ряде случаев количество атомов элементов в химических формулах веществ указано не в нижнем индексе.

Однако, отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку качества выполненной работы.

Заключение

Диссертация «Физико-технологические основы формирования гибридных наносистем «наностержни оксида цинка – коллоидные квантовые точки» полностью соответствует требованиям пункта п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842 (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 N 335, от 02.08.2016 N 748, от 29.05.2017 N 650, от 28.08.2017 N 1024), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Рябко Андрей Андреевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 –Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Оппонент,

доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры «Техносферной
безопасности и химии», директор НОЦ
«Микросистемной техники и
мультисенсорных систем», Институт
нанотехнологий, электроники и
приборостроения ФГАОУ ВО «Южный
федеральный университет»



Петров Виктор Владимирович

05 июля 2024 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный Федеральный университет», Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения.

347922, г. Таганрог, ул. Чехова, 2, корп. «И».

Телефон: +7 918416873

Электронная почта: vvpetrov@sfnedu.ru; vvp2005@inbox.ru

Подпись Петрова Виктора Владимировича удостоверено
Директор Института нанотехнологий, электроники
и приборостроения Южного федерального университета
к.т.н., доцент



А.А.Федотов