

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Гхариб Дины Али Ахмед

«Электрофизические и сенсорные свойства полупроводниковых пленок PdO для селективного детектирования озона», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности

1.3.11 – физика полупроводников

Миниатюризация автоматизированных систем управления технологическими процессами в режиме реального времени требует развития и совершенствования современных электронных датчиков для применения в различных средах. В настоящее время озон достаточно широко используется в технологических процессах, например, для обеззараживания воды, отбеливания бумаги и т.д. Однако озон является токсичным газом и поэтому для обеспечения безопасности при производстве и использовании озона необходим непрерывный контроль его содержания в окружающей среде. Компактные датчики резистивного типа на основе полупроводниковых оксидов имеют широкие возможности для формирования на их основе автоматизированных газосенсорных сетей. Кроме высокой чувствительности полупроводниковые сенсоры должны обладать и достаточной для практического использования селективностью. Физико-химические свойства PdO - активного и универсального катализатора, который широко применяется в различных отраслях промышленности, подробно изучены. Однако, получение полупроводниковых тонких пленок PdO, их физические и электрические свойства для целей практического использования в газовой сенсорике не исследованы. Таким образом, работа Гхариб Дины Али Ахмед, посвященная экспериментальному и теоретическому исследованию физических и электрических свойств тонких полупроводниковых плёнок оксида палладия обладает бесспорной научной и практической **актуальностью**.

Разработанный автором комплексный подход, включающий совокупность теоретических, технологических и экспериментальных методов исследования, позволил получить оригинальные результаты в соответствии с поставленными задачами.

Успешно разработана технология получения тонкопленочных образцов PdO контролируемой толщины, установлены технологические параметры и режимы, обеспечивающие воспроизводимое детектирование озона на уровне ниже ПДК.

Исследована структура, фазовый состав, оптические и электрофизические свойства полученных полупроводниковых слоёв оксида палладия. Здесь следует отметить, что плёнки толщиной 30 нм имеют однородную поликристаллическую структуру и фазовый состав при температуре окисления около 550 °С.

Экспериментально установлены закономерности изменения электрофизических свойств толсто- и тонкопленочными образцов PdO в атмосфере с различной концентрацией озона. Установлено, что амплитуда относительного резистивного отклика для плёнок PdO толщиной 30 нм имеет большие значения при концентрации озона более 25 ppb, а толщиной 90 нм – при концентрации менее 25 ppb. Кроме того, установлены температурные режимы работы датчиков с различной толщиной слоя PdO для обеспечения максимального резистивного отклика, то есть наибольшей чувствительности датчика. Предложен термомодулированный режим работы датчиков для повышения селективной чувствительности к присутствию озона.

Исследован резистивный отклик датчиков на основе PdO и оксидов других металлов в нестационарных температурных режимах с целью повышения селективной чувствительности к присутствию озона. Одновременный анализ газовой среды датчиками с использованием оксидов различных металлов (NiO, ZnO, WO<sub>3</sub>) позволяет однозначно определять присутствие озона на фоне других окисляющих газов.

По результатам анализа диссертационной работы, содержащей 6 глав, можно сделать вывод о том, что поставленная цель: исследование особенностей электрофизических и сенсорных свойств тонких пленок PdO различной толщины и оптимизация технологии изготовления сенсоров на основе PdO для обеспечения возможности детектирования озона ниже уровня ПДК и повышения их селективности, была достигнута.

Научные результаты, полученные при выполнении технологической и экспериментальной части работы согласуются с данными других исследовательских лабораторий, специализирующихся на исследовании и разработке газовых сенсоров на основе тонких полупроводниковых плёнок. Основные результаты диссертации опубликованы в 5-и статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК, том числе индексируемых в системах WoS и SCOPUS, и докладывались на 5-и международных и всероссийских научных конференциях. Вышеперечисленными обстоятельствами подтверждается **достоверность** полученных результатов.

**Научная новизна** полученных результатов заключается в следующем:

- впервые систематически изучен новый сенсорный материал PdO в части температурной зависимости его резистивного отклика на озон, установлен оптимальный диапазон температур (100-150 °C) обеспечивающий детектирование озона ниже уровня ПДК и кинетику резистивного отклика не хуже, чем у других лучших оксидных материалов, описанных в литературе;

- впервые обнаружено, что при работе PdO сенсоров в нестационарном термическом режиме (синусоидальное изменение температуры 50-300-50 °C)

наблюдается характерная немонотонная особенность резистивного отклика, которая для другого газа окислителя  $\text{NO}_2$  имеет другую форму, что позволяет решать задачу селективного анализа озона в присутствии  $\text{NO}_2$ ;

- впервые установлена взаимосвязь между температурными режимами формирования чувствительных слоев сенсоров на основе PdO с их морфологией; установлено, что тонкие пленки PdO, полученные путем окисления слоев металлического Pd рекристаллизируются и фрагментируются при окислительном отжиге, что является причиной электрических шумов несплошных пленок PdO;

- впервые определены температурные режимы окислительного отжига Pd и толщины слоев Pd, позволяющие изготавливать сенсоры озона на основе тонких пленок PdO без резистивных шумов.

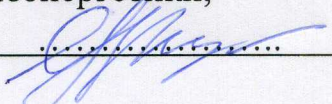
**Практическая значимость** полученных результатов состоит в том, что полупроводниковые пленки PdO в зависимости от толщины (30 или 90 нм) показывают различные газочувствительные свойства и могут применяться при селективном детектировании озона в широкой концентрационной области. Кроме того, работа сенсоров PdO в режиме модулированного нагрева приводит к появлению особенностей формы резистивного отклика, что обеспечивает повышение чувствительности и селективности при анализе озона. А сочетание в сенсорах оксидов различных металлов позволяет однозначно определять присутствие озона на фоне других газов.

**В качестве вопросов и замечаний** можно выделить следующее:

1. При какой температуре подложки проводилось осаждение слоёв металлического палладия? И может ли этот фактор при последующем окислении палладия повлиять на процесс коалесценции (собирающей рекристаллизации) микрокристаллитов оксида палладия?
2. Как было указано в диссертации, что кинетика окисления палладия влияет на размеры микрокристаллитов образующегося оксида палладия. Каким образом и в какой степени размеры микрокристаллитов тонких слоёв оксида палладия влияют на чувствительность сенсоров?
3. Имеются ли принципиальные ограничения для использования датчиков на основе оксидов палладия в качестве газоанализаторов смесей окислительных газов, содержащих, например, галогены или их оксиды?
4. В работе имеются некоторые опечатки и ошибки при оформлении диссертации: с.7 - дважды напечатана первая задача, с.78 – заголовок гл. 6 незакончен.

**В заключение** следует отметить, что в работе логически выстроены теоретические предпосылки и экспериментальные результаты и выводы, которые изложены с необходимой полнотой. Все полученные результаты адекватно проанализированы и сопоставлены с имеющимися в научной литературе данными, а возник-

шие вопросы и замечания не снижают общую высокую оценку диссертационной работы Гхариб Дины Али Ахмед. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. Диссертационная работа соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе критериям II раздела «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительством Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями Постановления от 07 июня 2021 г. № 458) и паспорту специальности 1.3.11 – физика полупроводников, а автор, Гхариб Дина Али Ахмед, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 – физика полупроводников.

Официальный оппонент,  
доктор физико-математических наук, доцент,  
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный  
университет инженерных технологий»,  
кафедра физики, теплотехники и теплоэнергетики,  
профессор Котов Геннадий Иванович  /Котов Г.И./  
06 июня 2022 г.

Адрес: 394036 Россия, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19, кафедра ФТиТ.  
Телефон: +7(905)6549200, эл. почта: giktv@mail.ru.

