

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Дюрягиной Натальи Сергеевны

«Электрофизические свойства нанокомпозиционных материалов при радиационном воздействии» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Нанокомпозиционные материалы широко используются в различных областях науки и техники, в том числе дозиметрии. Вопрос радиационной стойкости и чувствительности нанокомпозиционных материалов принципиален, поскольку это определяет область применимости исследуемого материала. За последние десятилетия накопилось огромное количество экспериментальных работ, посвященных новым методам синтезирования нанокомпозиционных материалов, а также исследования их электрофизических свойств, преимущественно люминесцентных. Однако теоретические исследования зависимости электрофизических свойств нанокомпозиционных материалов от размера и концентрации включений на сегодняшний день является нераскрытой в полной мере **актуальной** задачей физики конденсированного состояния.

Представленная работа предлагает новую теоретическую модель описания проводящих и люминесцентных свойств нанокомпозиционного материала при воздействии ионизирующего излучения. Данная модель позволяет не только исследовать свойства нанокомпозиционных материалов, но и определять необходимый размер и концентрацию наночастиц для создания нового функционального материала с заданными свойствами. Это свидетельствует о **новизне и практической значимости** диссертационной работы.

Диссертационная работа Дюрягиной Н.С. содержит 118 страниц и состоит из введения, четырех глав, заключения, списков публикаций автора по теме диссертации и библиографического списка (110 наименований).

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи, показаны новизна, практическая и научная значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту, представлены апробация результатов работы и личный вклад автора.

В **первой главе** представлен достаточно подробный обзор современного состояния проблемы описания электрофизических свойств нанокомпозиционных материалов. В разделе 1.1. проведен обзор экспериментальных работ по электрофизическими свойствам нанокомпозиционных материалов. Подробно разобраны электрофизические свойства чистых диэлектрических и полупроводниковых материалов, в том числе полимеров (раздел 1.1.1). Далее проведен обзор свойств нанокомпозиционных материалов на основе оксида алюминия (раздел 1.1.2) и полимера (раздел 1.1.3). Обоснован выбор нанокомпозиционных материалов для проведения исследования.

В разделе 1.2 представлен обзор теоретических работ по описанию свойств нанокомпозиционных материалов, на основе которого были сделаны выводы и сформулированы задачи, решение которых необходимо для разработки новой теоретической модели для наиболее адекватного описания электрофизических свойств нанокомпозиционных материалов при воздействии ионизирующего излучения.

Во второй главе подробно представлена разработанная физическая модель для описания электрофизических свойств нанокомпозиционных материалов в соответствии с поставленными задачами. В разделе 2.1. проведены оценки спектра локализованных состояний с учетом дефектных ловушек матричного материала (раздел 2.1.1), и локализованных состояний, обусловленных включением наночастиц в матричный материал (раздел 2.1.2). Для нахождения энергетического спектра последних автор решает задачу о сферической потенциальной яме, образованной из-за контактных явлений на границе сферическая наночастица-матричный материал, другими словами из-за разниц уровней Ферми материалов матрицы и включения. Глубина ямы описывается кулоновским потенциалом с учетом радиуса экранирования, который определяется таким образом, чтобы число локализованных состояний в ней было не меньше, чем число локализованных носителей заряда. Также автор проводит оценки необходимых характеристик локализованных состояний (коэффициента захвата и частотного фактора). Параметры для дефектных ловушек, которые автор называет собственными, взяты из литературных данных. Параметры «примесных» ловушек, которые обусловлены включением наночастиц, автор оценивает из предположения, что природа захвата на примесные и собственные ловушки одинакова, и если масштабы включений будут сопоставимы с размерами дефектной ловушки, то и значения параметров локализованных состояний должны быть сопоставимы.

Далее проводится оценка скоростей генерации носителей заряда в нанокомпозиционном материале за счет ионизации излучением (раздел 2.2.1) и за счет термоионизации (раздел 2.2.2). В модели ионизации автор учитывает ионизацию включений, в результате которой изменяется населенность «примесных» локализованных состояний. В разделе 2.3 формулируется система уравнений Роуза-Фаулера, модернизированная для нанокомпозиционного материала в приближении однородности ионизации по объему и без учета дрейфа заряда. В разделе 2.4 описывается модель термостимулированной люминесценции, оценивается поглощательная и испускательная способности нанокомпозиционного материала, решается кинетическое уравнение переноса излучения через вещество. Новый метод решения системы уравнений Роуза-Фаулера, реализованный на случай нанокомпозиционного материала подробно представлен в разделе 2.5. Суть метода заключается в нахождении некоторого аналитического решения на коротком временном интервале, выбранного из условия малого изменения суммарной заселенности ловушек на этом временном интервале.

В третьей главе автором был проведен ряд тестовых расчетов для проверки достоверности предложенной модели. Представленные результаты показывают

хорошее согласие с другими теоретическими и экспериментальными работами, что говорит о применимости модели для описания радиационной проводимости и термостимулированной люминесценции. Также автором была проведена проверка устойчивости предложенного метода решения системы Роуза-Фаулера (раздел 3.1.3), на основе которой был выбран оптимальный временной шаг.

В четвертой главе проводятся исследования радиационной проводимости и термостимулированной люминесценции двух нанокомпозиционных материалов с разной проводимостью. Автор достаточно подробно описал и обосновал методику определения начального состояния нанокомпозиционного материала (раздел 4.1). При исследовании радиационной проводимости нанокомпозиционного материала на основе полимера и оксида алюминия (раздел 4.2 и 4.3 (в диссертации ошибочно обозначенного как раздел 4.2)) были получены интересные закономерности установления равновесного значения после облучения для нанокомпозитов с преимущественно электронной и дырочной проводимостями. В разделе 4.4 (в диссертации 4.3) проводится исследование термостимулированной люминесценции нанокомпозита на основе оксида алюминия.

Основные научные результаты формулируются в заключении.

К **наиболее важным результатам**, полученным в диссертации можно отнести следующие:

- 1) время релаксации к равновесному состоянию зависит от доли мелких ловушек в энергетическом спектре локализованных состояний;
- 2) радиационная стойкость нанокомпозита определяется отношением концентраций примесных и собственных локализованных состояний;
- 3) установившееся после облучения равновесное состояние не зависит от поглощенной дозы в случае, когда концентрация наночастиц не превышает концентрацию собственных ловушек;
- 4) внедрение наночастиц SrO в оксид алюминия приводит к образованию дополнительных электронных состояний, концентрация которых не превышает концентрацию собственных состояний матрицы, приводит к значительному увеличению чувствительности нанокомпозиционного материала при предварительном нагреве до 436 К.

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается использованием модели на основе системы уравнений Роуза-Фаулера, хорошо описывающих электрофизические свойства полупроводников при радиационных воздействиях, а также соответствием полученных результатов экспериментально наблюдаемым закономерностям. Еще одним косвенным свидетельством достоверности результатов исследования является то, что они опубликованы в рецензируемых научных журналах и прошли многоуровневую экспертную оценку рецензентов, являющихся специалистами в области радиационной физики.

По диссертации Дюрягиной Н.С. имеются **следующие вопросы и замечания:**

1. Предложенная в работе модель, использует систему уравнения Роуз-Фаулера, предложенных ранее для описания радиационной проводимости однофазных полупроводников. Вероятно, после модификации системы уравнений для нанокомпозитов у модели появились дополнительные ограничения, в рамках которых модель может корректно описывать электрофизические свойства нанокомпозитов. Автору следовало бы точно сформулировать границы применимости модели.
2. В модели, использованной в диссертации, априори было принято, что ионизирующие излучения вызывают только ионизацию. Почему не были рассмотрены радиационные дефекты, такие как, например, вакансии, образующиеся по механизму Шотки и пары вакансия - межузельный атом, образующиеся по механизму Френкеля? Структурные радиационные дефекты и их кинетика могут существенно влиять на концентрацию свободных носителей заряда в полупроводниках и на их свойства.
3. В постановке задачи диссертации было указано, что существенное влияние на электрофизические свойства оказывают концентрация наночастиц, их размер, форма и распределение по образцу. Из этих факторов исследовано влияние только первых двух. На страницах 22-24 диссертации описывается насколько важно учитывать форму наночастиц. Позволяет ли модель, описанная в работе, изучить влияние формы наночастиц и типа их распределения в матрице на свойства нанокомпозитов?
4. В пятом положении, выносимом на защиту указано, что «наибольший рост проводимости относительно темнового значения наблюдается при облучении нанокомпозита с концентрацией «примесных» состояний, не превышающих концентрацию собственных состояний». Концентрация собственных локализованных состояний в полупроводниках определяется концентрацией точечных дефектов кристаллической структуры, то есть вакансий, примесных атомов донорного или акцепторного типа. Равновесная концентрация этих дефектов (атомная доля) обычно составляет от 10^{-19} до 10^{-5} . Были ли в диссертации оценены соответствующие концентрации наночастиц? В таблице 4.1 указана концентрация $5 \cdot 10^5$ об. %, а в табл 4.2 уже $5 \cdot 10^{-5}$ об. %. Где правильно? Что это значит? И если $5 \cdot 10^{-5}$ это 0.00005 % как добиться такой гомеопатической дозы наночастиц в матрице полимера или оксида алюминия? Как технически это возможно реализовать? Кстати на странице 17 диссертации указано что в экспериментах концентрация наночастиц не превышает 10 об. %, т.е. в процентах все же наночастицы добавляют, а не в десятитысячных долях процента?
5. На странице 47 диссертации указано, что «Переходами типа валентная зона – электронная ловушка и дырочная ловушка – зона проводимости за счет термоионизации можно пренебречь, поскольку при малых концентрациях локализованных состояний вероятность того, что валентный электрон после поглощения фонона окажется вблизи

локализованного состояния, пренебрежительно мала». В связи с этим возникает вопрос, что значит вблизи – где, по мнению автора, в кристалле находятся валентные электроны? Они где-то строго локализованы, подобно, тому, как ловушки пространственно располагаются строго на наночастицах?

6. На рисунке 4.1 (стр. 73 диссертации) приведены зависимости радиационных проводимостей нанокомпозитов с полимерной матрицей от времени. В сопроводительном тексте описывается, что после окончания облучения проводимость возвращается к своему равновесному состоянию. При этом значение начальной проводимости в момент начала облучения на несколько порядков отличается от конечного равновесного значения. Как это понимать? При этом график для облучения чистого оксида алюминия на рисунке 4.6 (стр. 78 диссертации) вполне разумный начальное значение проводимости до облучения и конечное имеют, хотя и не совсем совпадают, но имеют один порядок величины.

Высказанные замечания ни в коей мере не снижают ценности представленной работы и не влияют на положительную оценку работы в целом. Представленная диссертация выполнена на высоком научном уровне, является завершенной научной работой открывающей ряд новых перспективных направлений научных исследований в области физики конденсированного состояния связанной с изучением радиационных воздействий на свойства материалов.

Результаты диссертационной работы Дюрягиной Н.С. прошли **апробацию** на различных научных конференциях и **опубликованы** в ведущих отечественных и зарубежных журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертации. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Результаты, полученные диссидентом, имеют научную и практическую значимость. С практической точки зрения результаты диссертации можно использовать при создании фотогальванических и оптоэлектронных приборов устойчивых к радиационным воздействиям.

Таким образом, диссертационная работа Дюрягиной Н.С. «Электрофизические свойства нанокомпозиционных материалов при радиационном воздействии» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научных задач, имеющих существенное значение для развития физики конденсированного состояния, связанной с изучением свойств конденсированных сред, подвергающихся радиационным воздействиям. Сформулированные автором диссертации положения выносимые на защиту хорошо аргументированы и оценены по сравнению с другими известными решениями. Диссертация обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, свидетельствующие о личном вкладе автора диссертации в физику конденсированного состояния. Результаты диссертации достаточно полно опубликованы в рецензируемых научных изданиях - автором опубликованы 4 статьи в журналах,

рекомендованных ВАК РФ для публикации материалов диссертационных работ (три из этих статей опубликованы в журналах индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus). Диссертация соответствует всем требованиям положения «О порядке присуждения ученых степеней» к кандидатским диссертациям, а ее автор Дюрягина Наталья Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

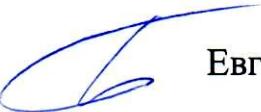
Отзыв составлен официальным оппонентом, профессором кафедры физики конденсированного состояния Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет», доктором физико-математических наук, профессором Беленковым Евгением Анатольевичем.

Официальный оппонент,

д.ф.-м.н. (01.04.07 –физика конденсированного состояния),

профессор, профессор кафедры физики
конденсированного состояния

ФГБОУ ВО «ЧелГУ»

 Евгений Анатольевич Беленков

454001, Челябинская обл., г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

+7 (351)799-71-17, belenkov@csu.ru

Подпись Беленкова Е.А. заверяю:

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «ЧелГУ»

к.ф.н., доцент

 Вардугина Галина Семеновна

454001, Челябинская обл., г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

+7(351) 799-72-42, ychsowet@csu.ru



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ЧелГУ»)

454001, Челябинская обл., г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

+7(351) 799-72-42, ychsowet@csu.ru