

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора физико-математических наук, профессора, профессора кафедры физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова Кульбачинского Владимира Анатольевича на диссертационную работу Миннеханова Антона Ануровича «Фотоэлектронные процессы в наноструктурированных материалах на основе диоксида титана с парамагнитными центрами», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 — «Физика полупроводников».

Диссертация Миннеханова Антона Ануровича посвящена изучению влияния морфологии и химического состава наноматериалов на основе диоксида титана (TiO_2) на протекающие в них фотоэлектронные процессы с участием структурных дефектов. Актуальность темы исследования определяется, прежде всего, уникальными физико-химическими свойствами TiO_2 , позволяющими использовать данный материал в целом ряде практических приложений. Так, TiO_2 перспективен в качестве фотокатализатора (и в работе диссертанта этому уделяется особое внимание), поскольку является, с одной стороны, эффективным в задачах очистки окружающей среды, а с другой — доступным и простым в синтезе. Среди основных задач, стоящих сегодня перед исследователями оксида титана, можно выделить задачу повышения его fotocувствительности в видимой области спектра, так как фотокаталитическая активность TiO_2 при естественном и искусственном дневном освещении мала. Этого пытаются достичь либо путем вариаций морфологии, использованием нанокристаллов, микрокристаллов, тонких пленок и т.д., либо изменением химического состава образцов, легированием, что приводит к появлению большого числа структурных дефектов в них. Данные дефекты принимают непосредственное участие в фотокаталитических реакциях, причем их вклад может быть как положительным, так и отрицательным. Именно поэтому для решения вышеупомянутой задачи крайне важно исследовать дефекты в материалах на основе TiO_2 и их поведение при освещении, чему и посвящена

диссертационная работа. Таким образом, **актуальность** темы исследования не вызывает сомнений.

Диссертационная работа включает следующие части: введение, четыре главы, заключение и список литературы. Объем работы составляет 134 страницы, работа содержит 66 рисунков и 14 таблиц. Список литературы содержит 177 наименований.

Во **введении** представлено обоснование актуальности работы, сформулированы её цели и задачи, научная новизна, и положения, выносимые на защиту.

Первая глава традиционно посвящена обзору литературы по теме исследования. Видно, что диссертантом проведена серьезная работа по изучению и систематизации имеющихся литературных данных. Обзор включает описание структурных и физико-химических свойств TiO_2 , способов практического применения данного материала, наиболее популярных и перспективных методов его синтеза. Отдельно рассмотрен метод ЭПР спектроскопии как один из наиболее эффективных в изучении структурных дефектов в TiO_2 . Обзор написан хорошо и дает полное представление о теме исследования. Из литературного обзора следуют задачи проводимого исследования.

Во второй главе подробно описаны методики синтеза образцов, а также экспериментальные методы, использованные в работе. Особое внимание уделено методике измерений спектров ЭПР и их численного моделирования при помощи программы, написанной диссертантом.

Третья глава посвящена обсуждению экспериментальных результатов, полученных при изучении нано- и микрокристаллического TiO_2 , легированного азотом и углеродом. Автор подробно описывает парамагнитные структурные дефекты в образцах, приводит результаты компьютерного моделирования соответствующих спектров ЭПР. Показаны зависимости основных параметров дефектов от условий синтеза легированного TiO_2 . Отдельно хочется отметить сравнение образцов C- TiO_2 , синтезированных в лаборатории, с их коммерчески

доступными аналогами. Исследована фотокаталитическая активность образцов, выявлена ее корреляция с природой и концентрацией дефектов в TiO_2 . Подробно изучены микрокристаллические структуры легированного азотом оксида титана, имеющие форму микросфер. Автором выполнено численное моделирование фотоиндуцированных реакций в данных образцах, результаты которого согласуются с экспериментом. Проведено очень важное с практической точки зрения исследование данных структур на предмет временной стабильности: для этого использована оригинальная, разработанная автором методика, основанная на комбинации ЭПР спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения.

В четвертой главе обсуждаются свойства дефектов в таких оригинальных структурах как мезокристаллы диоксида титана, сформированные с использованием полиэтиленгликоля в качестве матрицы, и наногетеропереходы $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$. При помощи компьютерного моделирования спектров ЭПР автор показывает, что в мезокристаллах TiO_2 присутствуют, в частности, дефекты Ti^{3+} в различном локальном окружении. Путем комбинирования результатов ЭПР и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) установлено наличие в образцах непарамагнитных включений фтора, которые могут давать вклад в фоточувствительность TiO_2 . Метод ЭПР также позволил идентифицировать дефекты в гетероструктурах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$. Показано, что радикалы азота, присутствующие в TiO_2 в качестве легирующей примеси, позволяют добиться увеличения фотогенерации носителей заряда при освещении светом широкого диапазона спектра. В дальнейшем фотовозбужденные электроны инжектируются в MoO_3 и сохраняются в нем в форме ионов Mo^{5+} , что было показано при помощи оригинальной авторской методики, в которой азотные дефекты использовались в качестве фоточувствительных меток. Наблюдаемое таким образом пространственное разделение электронов и дырок свидетельствует о том, что гетероструктуры $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ могут сохранять заряд, накопленный при

освещении. Кроме того, автором определены положения уровней энергии, соответствующих обнаруженным парамагнитным дефектам, в запрещенных зонах оксидов, составляющих наногетеропереходы.

В заключении работы приводятся основные результаты и выводы. Отметим наиболее важные, с моей точки зрения:

1. Продемонстрирована корреляция между концентрацией азотных дефектов в образцах нанокристаллического N-TiO₂, величиной фотопроводимости в них и скоростью фотокатализа.

2. Разработана методика исследования временной стабильности оптоэлектронных свойств образцов N-TiO₂, основанная на спектроскопии ЭПР и диффузного отражения света. При помощи данной методики выявлена трансформация парамагнитных N•-радикалов в образцах в непарамагнитные центры при сохранении неизменным общего количества азотной примеси. Обнаружена температурная зависимость скорости данного процесса, получена оценка энергии его активации: $E_a = 0,45 \pm 0,24$ эВ. Установлено, что длительное хранение при температурах вплоть до 80 °С не приводит к снижению фотокаталитической активности образцов.

3. Методом ЭПР изучены наногетероструктуры TiO₂/MoO₃ и TiO₂/MoO₃:V₂O₅. Установлено, что в образцах TiO₂/MoO₃ присутствуют N•-радикалы (легирующая примесь в TiO₂), концентрация которых резко возрастает при освещении в широком диапазоне спектра, а также Ti³⁺-центры поверхностной и объемной локализации. При низкой температуре дополнительно регистрируются центры типа Mo⁵⁺. В образцах TiO₂/MoO₃:V₂O₅ выявлены парамагнитные ионы ванадия V⁴⁺ в очень высокой локальной концентрации и с сильным обменным взаимодействием, а также Ti³⁺, Mo⁵⁺ и N• центры в значительно более низкой концентрации. Методом ЭПР было установлено положение энергетических уровней дефектов в запрещенных зонах указанных оксидов, что позволило построить для них соответствующие зонные диаграммы.

4. Разработана методика изучения процессов накопления заряда в наногетероструктурах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ на основе метода ЭПР-спектроскопии с использованием $\text{N}^\bullet$ -радикалов в качестве фоточувствительной «метки». Полученные при помощи указанной методики результаты указывают на сохранение зарядового состояния парамагнитных центров в образцах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ в течение длительного времени (порядка 4 часов после прекращения освещения), в то время как в образцах TiO_2 процессы релаксации занимают не более 1 часа. Данный результат показывает, что исследуемые структуры обладают важным с практической точки зрения свойством накопления фотовозбужденных носителей заряда.

Научная новизна работы заключается в исследовании фотоэлектронных процессов с участием структурных дефектов в образцах TiO_2 совершенно нового типа, таких как микросферы «ядро-оболочка» N-TiO_2 , мезокристаллы TiO_2 и гетероструктуры $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$. Указанные образцы ранее никогда не исследовались, а выявленные закономерности описаны впервые. Также автором предложен ряд интересных методик, расширяющих возможности ЭПР спектроскопии в изучении наноструктурированных материалов, в частности – легированного диоксида титана.

Основные результаты диссертационной работы **опубликованы** в 5 статьях в журналах, индексируемых Web of Science, Scopus и RSCI. Хотелось бы отметить публикации автора в таких авторитетных изданиях, как *J. Mater. Chem. A*, *J. Phys. Chem. C* и *Письма в ЖЭТФ*. Апробация результатов проводилась на российских и международных конференциях (всего опубликовано 12 тезисов докладов). Автореферат верно и полностью отражает содержание и выводы работы.

Среди безусловных достоинств работы отмечу большой объем выполненных измерений с их последующим теоретическим анализом, и широкий ряд исследованных образцов. Используемые в работе методы являются взаимно дополняющими, а полученные экспериментальные данные хорошо воспроизводятся и согласуются друг с другом, что отражает высокую

степень достоверности результатов. В работе обнаружены новые зависимости и эффекты в таком популярном среди научного сообщества и хорошо изученном материале как диоксид титана, что означает высокую компетенцию и научную квалификацию диссертанта. Сделанные выводы не только дают вклад в фундаментальную физику наносистем, но имеют и важное прикладное значение.

Однако в диссертационной работе есть ряд недостатков:

1. К сожалению, для спектров ЭПР легированного углеродом оксида титана не выполнено компьютерное моделирование, как это сделано для других спектров.
2. Все данные по проводимости образцов легированного азотом TiO_2 приведены в относительных единицах. Интересно было бы знать абсолютное значение проводимости. Кроме того, для полноты работы было бы полезно провести измерения фотопроводимости для большего числа образцов.
3. Автор утверждает, что на спектрах РФЭС, приведенных на рис. 4.2, есть особенности, характерные для центров Ti^{3+} . Однако на приведенном рисунке их крайне сложно разглядеть.
4. Автор приводит кинетику затухания сигнала ЭПР (стр. 111) в образцах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$. Хотелось бы, чтобы автор указал, по какому закону протекают процессы релаксации азотных центров в образцах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$.

Эти замечания, однако, нисколько не умаляют общей высокой оценки диссертации в целом. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 01.04.10 — «Физика полупроводников» (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Миннеханов Антон Анурович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 — «Физика полупроводников».

Официальный оппонент:

Профессор кафедры физики низких температур и сверхпроводимости
физического факультета
Московского государственного
университета имени М. В. Ломоносова
доктор физико-математических наук
по специальности 01.04.07 — физика
конденсированного состояния,
профессор



Владимир Анатольевич Кульбачинский

02.04.2018

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 939-11-47, e-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

Адрес: 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1,
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова», к.1-04а
Тел.:+7 495 939-31-60, Факс:+7 495 932-88-20, <http://phys.msu.ru/>
E-mail: www@phys.msu.ru

Подпись профессора В.А. Кульбачинского удостоверяю:

Декан физического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»,
профессор



Н.Н. Сысоев

02.04.2018