

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский политехнический  
университет Петра Великого»  
(ФГАОУ ВО «СПбПУ»)

ИНН 7804040077, ОГРН 1027802505279,  
ОКПО 02068574

Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, 195251  
тел.: +7(812)297 2095, факс: +7(812)552 6080  
office@spbstu.ru

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе  
ФГАОУ ВО «СПбПУ», доктор  
физико-математических наук, член-  
корреспондент Российской академии  
наук, профессор

Сергеев В.В.

«\_\_\_» 2020 года

**ОТЗЫВ**

ведущей организации - федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский  
политехнический университет Петра Великого» - на диссертацию **Шутаева  
Вадима Аркадьевича на тему «Создание и исследование сенсора водорода  
на основе диодной структуры Pd/ОКСИД/InP»**, представленную на  
соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по  
специальности 01.04.10 – Физика полупроводников

**Актуальность работы**

Диссертационная работа Шутаева В. А. посвящена исследованию  
воздействия водорода на диодные структуры Pd/InP и Pd/оксид/InP.

Актуальность темы диссертации заключается в необходимости контроля  
содержания водорода в газовой среде. Это очень важный вопрос, связанный с  
безопасностью применения водородных источников энергии, в том числе и  
топливных элементов. Водородная энергетика является важным средством

борьбы с ростом парниковых газов при получении энергии. Огромные запасы водорода и его доступность открывают огромные перспективы водородной энергетики. Однако имеется большая взрывоопасность водорода при его утечке в процессе хранения, транспортировки и эксплуатации. Поэтому является важной разработка сенсоров водорода, способных регистрировать его утечку и обеспечивать безопасность его использования. Важно также быстродействие таких датчиков, их компактность и простота использования. Этим требованиям удовлетворяют датчики на основе диодных структур Pd/InP и Pd/оксид/InP.

В связи с этим создание и исследование сенсоров водорода на основе диодных структур Pd/оксид/InP и Pd/InP является актуальной задачей.

### **Новизна исследований и полученных результатов**

В работе получен ряд важных результатов, имеющих научную новизну, среди которых можно отметить следующие:

Исследовано влияние водорода на сигнал фотоответа в структурах Pd/InP и Pd/Оксид/InP. Установлена зависимость скорости спада фототока при подаче водородной смеси от концентрации водорода в структуре Pd/InP. Интенсивность освещения влияет на скорость спада фототока и скорость реакции диода после подачи водородной смеси. В структуре Pd/Оксид/InP исследована фотоэдс и ее зависимость от концентрации водорода в газовой смеси. Концентрация водорода и скорость спада связаны экспоненциальным законом. Скорость спада фотоэдс зависит от температуры. С ростом температуры скорость спада возрастает. Быстродействие структуры при подаче водородной смеси выше при регистрации фотоэдс, чем при регистрации фототока. Механизм влияния водорода на фотоэлектрические свойства объяснен изменением работы выхода в палладии при поглощении водорода и его диссоциации. Исследование влияния водорода на сигнал фотоответа проведено впервые.

С целью определения механизма проводимости в структурах Pd/InP и Pd/Оксид/InP исследованы их вольт-амперные характеристики (ВАХ). ВАХ диодов

Шотки имеют диодный характер. Высота потенциального барьера, определенная путем экстраполяции к нулевому току равна 0,1 В, в то время как исходя из энергетической диаграммы она должна быть равна 0,4 В. Различие этих значений связано с закреплением уровня Ферми на границе при термическом напылении платинового контакта. В структурах Pd/Оксид/InP с оксидным слоем ВАХ имеет диодный характер с напряжением отсечки 0,55 В. Водород в газовой смеси, окружающей структуру, изменяет ВАХ. Высота потенциального барьера уменьшается с ростом температуры и концентрации водорода. Сопротивление контактов зависит от концентрации водорода и температуры. Сопротивление структур Pd/InP в вакууме при температуре ниже 200 К не зависит от температуры, а с повышением температуры появляется температурная зависимость, что говорит о переходе от туннельной проводимости к термотуннельной. В структурах Pd/Оксид/InP ВАХ имеют диодный характер. При температурах 90-250 К проявляются как туннельный, так и термотуннельный механизмы проводимости. При повышении температуры преобладает термотуннельный механизм. Высота барьера зависит от концентрации водорода и незначительно зависит от температуры. При температуре ниже 200 К и малых напряжениях реализуется туннельный механизм проводимости и термотуннельный при больших. При высоких температурах термотуннельный механизм становится преобладающим. Зависимость изменения напряжения отсечки от концентрации водорода имеет экспоненциальный характер и коррелирует с изменением работы выхода палладия в газовой водородной смеси. Описанные исследования механизмов токопротекания в структурах и влияние водорода на высоту барьеров в структурах выполнено впервые.

Измерение импеданса структур Pd/Оксид/InP позволяет представить эквивалентную схему структуры, как состоящую из параллельной RC цепочки с последовательно включенным сопротивлением. Параметры эквивалентной схемы зависят от содержания водорода в окружающей среде. Исследовано

влияние водорода на вольт-фарадную характеристику (ВФХ) структур. В структуре Pd/InP емкость возрастает в водородной среде. В структуре Pd-/Оксид/InP емкость структуры также увеличивается в среде водородной газовой смеси. Емкость структуры зависит от частоты и уменьшается с ее ростом. На низкой частоте наблюдается гистерезис ВФХ. Изменение емкости в структуре Pd/Оксид/InP в водородной среде связывается с влиянием водорода на слой оксида и образованием там положительного связанного заряда. Гистерезис обусловлен ионной поляризацией центров в оксиде. Исследования вольт-фарадных характеристик структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP выполнены впервые.

### **Обоснованность и достоверность научных положений и выводов**

Достоверность и надежность результатов обеспечивается использованием современных методов изготовления структур и широкого набора экспериментальных методик, включающих современные приборы для измерения вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик. Достоверность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных и согласием результатов эксперимента и расчетных данных.

**Практическая ценность работы** заключается в следующем:

Научная и практическая значимость полученных результатов несомненна. Частично она уже была описана в предыдущих разделах отзыва. Отметим также следующее:

На основе научных исследований разработан опытный образец водородного сенсора на основе оптопары светодиод-структура Pd/Оксид/InP. Опытный образец включает блок управления светодиодом с генератором тока, управляемым микроконтроллером; блок измерения с предусилителем и микроконтроллером, который производит оцифровку сигнала и расчет концентрации водорода в газовой смеси. Предложенное устройство перспективно для создания быстродействующего сенсора водорода.

## **Рекомендации для использования результатов и выводов диссертационной работы**

Результаты, поученные в работе методы исследования структур могут быть использованы при исследовании контактов металл-полупроводник с промежуточным слоем на границе раздела. Важным является разработка оптоэлектронного датчика водорода и его применение в научно-исследовательских и производственных организациях, занимающихся проблемами получения водорода и развитием водородной энергетики. Среди таких организаций можно выделить ПАО «Газпром», ПАО «НК Роснефть», Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербургский горный университет, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, InEnergy, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина и др.

### **Общая оценка диссертационной работы**

Диссертационная работа выполнена на актуальную и практически важную тему разработки быстродействующего сенсора водорода. Автором применены разнообразные методы исследования структур металл-полупроводник, четко сформулированы и обоснованы основные научные выводы диссертационной работы, предложена практическая конструкция оптоэлектронного сенсора водорода.

### **Замечания по диссертационной работе**

Несмотря на в целом положительное мнение о диссертации, к ней имеются некоторые вопросы и замечания:

1. В работе показано, что скорость спада фототока зависит от концентрации водорода в газовой смеси. Однако в работе отсутствует описание механизма гашения сигнала фотоответа при подаче водорода на структуру.

2. На рис. 3.29 диссертации изображена эквивалентная схема структуры Pd/Оксид/InP, где емкости оксидного слоя  $C_1$  и барьерная емкость слоя обеднения  $C_2$  в InP включены последовательно, а эта цепочка включена параллельно сопротивлению слоя объемного заряда InP  $R_2$ . Как это можно объяснить, если исходить из соображений геометрии структуры?

3. При определении показателя поглощения из спектров пропускания пленок палладия неясно, учитывалось ли отражение от этих пленок.

4. В работе обнаружена зависимость постоянной Ричардсона от концентрации водорода, но отсутствует объяснение причин этого явления.

5. В работе имеются элементы небрежного оформления. Так, например, напряжение обозначается разными буквами  $V$  и  $U$ . В тексте диссертации имеются стилистические погрешности.

Указанные недостатки не являются принципиальными, не противоречат всем основным результатам и выводам, сформулированным в работе, и не уменьшают, тем самым, научную и практическую значимость проведенного В.А. Шутаевым исследования.

Указанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

### **Апробация работы**

Результаты работы полностью и своевременно опубликованы в ведущих рецензируемых научных изданиях, рекомендуемых ВАК при Минобрнауки России, прошли апробацию в форме докладов и обсуждений на российских и международных конференциях и семинарах. Автореферат правильно и полностью отражает содержание диссертационной работы и соответствует ее основным положениям.

### **Заключение**

Таким образом, диссертационная работа «Создание и исследование сенсора водорода на основе диодной структуры Pd/ОКСИД/InP»,

представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников, является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная научная и практическая задача создания быстродействующего сенсора водорода.

Уровень диссертации соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а соискатель, Шутаев Вадим Аркадьевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников.

Отзыв подготовил кандидат физико-математических наук (01.04.10), доцент Высшей инженерно-физической школы СПбПУ Мусихин Сергей Федорович.

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании Высшей инженерно-физической школы СПбПУ 02 ноября 2020 года, протокол № 14 от 02.11.2020 г.

Директор Высшей инженерно-физической школы СПбПУ,  
доктор физико-математических наук (01.04.04), доцент  
Журихина Валентина Владимировна

#### **Сведения о ведущей организации**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Адрес: 195251 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.

Телефон: +7 (812) 775-05-30,

E-mail: [office@spbstu.ru](mailto:office@spbstu.ru)