

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОПШОНЕНТА

на диссертацию Воробьевой Наталии Андреевны «НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ZnO(M) (M = Ga, In) ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ И ПРОЗРАЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «неорганическая химия»

Диссертация Воробьевой Н.А. посвящена исследованию влияния Ga и In, как по отдельности, так и при совместном введении на кристаллическую структуру, состав, микроструктуру, электрофизические и оптические свойства, а также реакционную способность ZnO. Значительное внимание уделено определению условий синтеза материалов для прозрачных электродов и газовых сенсоров ZnO(M), где M= Ga, In из растворов. Актуальным и весьма перспективным является использование Ga и In для легирования ZnO, так как из элементов 13 группы близкими значениями эффективных ионных радиусов к радиусу Zn^{2+} обладают Ga^{3+} и In^{3+} , и такие материалы на основе ZnO могут быть использованы как оптоэлектронные преобразователи, люминесцентные материалы, прозрачные электроды, чувствительные слои газовых и биологических сенсоров, катализаторы. Оксид цинка характеризуется высокой чувствительностью электрофизических свойств поверхности к изменению состояния окружающей среды и при этом проявляет стабильность на воздухе. В последнее время наблюдается повышенный интерес к использованию нанокристаллов ZnO разной размерности: квазиодномерным кристаллам, тонким и толстым плёнкам и их применению в сенсорике и для прозрачных проводящих покрытий. Поэтому тема диссертации Воробьевой Н.А. «Нанокристаллический ZnO(M) (M = Ga, In) для газовых сенсоров и прозрачных электродов» является, несомненно, актуальной и соответствует выбранной специальности 02.00.01 – «неорганическая химия».

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 180 страницах, содержит 127 рисунков, 13 таблиц, 177 ссылок на литературные источники. Текст диссертации изложен хорошим языком, список литературы соответствует содержанию. Диссертация снабжена достаточно информативными иллюстрациями и таблицами, аккуратно оформлена.

Во введении обоснована актуальность выбора темы диссертационной работы, сформулирована цель и задачи работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы, отмечается личный вклад автора. Конкретно представлены объекты исследования – синтезированные нанокристаллические порошки и тонкие пленки нелегированного оксида цинка и оксида цинка, легированного галлием, индием и совместно галлием и индием. Отмечено, что в имеющихся в литературе исследованиях практически не уделяется внимания исследованию влияния донорных примесей на взаимосвязь «состав – структура – свойство» оксида цинка.

В обзоре литературы проведен подробный и систематический анализ имеющихся литературных данных о фазовом составе, структуре, свойствах поверхности, электрофизических и оптических свойствах оксида цинка. Проанализировано около 70 работ, рассмотрены методы исследования фазового состава, структуры, свойств поверхности, электрофизических и оптических свойств тонких пленок и нанопорошков.

В первом разделе обзора литературы приведены литературные данные о физико-химических свойствах ZnO. Отмечается, что полная фазовая диаграмма бинарной системы Zn – O не построена, приводятся только отдельные данные о некоторых ее участках. Проанализированы данные о природе возникновения точечных дефектов в оксиде цинка. Отклонение состава от стехиометрического наиболее характерно для плёнок и наноструктур, полученных в неравновесных условиях. Рассмотрены приведенные в литературных источниках методы исследования состава плёнок оксида цинка. Проанализированы результаты применения для исследования дефектов в оксиде цинка низкотемпературной фотолюминесценции и электронного парамагнитного резонанса. При анализе литературных данных о структуре поверхности показано, что значительное внимание уделяется влиянию остаточных атомов водорода и молекул воды, которые уменьшают нестабильность поверхности кристалла. Рассмотрен метод адсорбции зондовых молекул для исследования поверхности ZnO и изучение взаимодействия молекул воды с наночастицами ZnO методом ИК-спектроскопии, когда происходит молекулярная и диссоциативная адсорбция H₂O. Сделан вывод, что изменение доли различных граней в общей поверхности материала приводит к изменению реакционной способности поверхности ZnO. В частности, изменение микроструктуры оксида цинка приводит к изменению сенсорной чувствительности ZnO. Реакционная способность оксида цинка при взаимодействии с газовой фазой определяется природой и концентрацией активных центров на поверхности материала. Рассмотрены несколько способов исследования кислотно-основных свойств поверхности. Рассмотрены методы определения силы кислотных и основных центров на поверхности: индикаторный метод, титрование, адсорбция газообразных оснований и кислот, инфракрасная спектроскопия. Рассмотрены методы исследования электрофизических и оптических свойств ZnO.

Во втором разделе литературного обзора обосновывается необходимость допирования оксида цинка, что позволяет регулировать электрофизические и оптические свойства материалов в широком диапазоне. Основное внимание уделено влиянию примесей галлия и индия на свойства материалов на основе оксида цинка. Рассмотрены фазовые диаграммы систем M – Zn – O, (M = Ga, In). Обобщена информация о примесных центрах галлия и индия в структуре оксида цинка, приведены литературные данные об их

границах растворимости в структуре ZnO, влиянии на электрофизические и оптические свойства. Подробно рассмотрена фазовая диаграмма системы Zn – Ga – In – O. Приведены уравнения реакций, описывающих процесс допирования оксида цинка катионами M^{3+} и объясняющих увеличение проводимости материала за счёт повышения концентрации носителей заряда – электронов. Приведены эффективные ионные радиусы Zn^{2+} , Ga^{3+} и In^{3+} , которые составляют 0.60, 0.47 и 0.62 Å соответственно. Показано, что возможен сложный сценарий легирования: при небольших концентрациях галлий вытесняет цинк из междоузельных позиций в структуре ZnO, а затем занимает свободные междоузлия. При высоких температурах отжига происходит переход галлия из междоузельных позиций в узлы кристаллической решетки ZnO на место цинка, и таким образом галлий становится «активной» донорной примесью. Проанализированы литературные данные о влиянии галлия и индия на кислотно-основные свойства поверхности.

Отдельно рассмотрено совместное введение Ga^{3+} и In^{3+} в структуру ZnO. Влияние галлия и индия как донорных добавок различно, и их сочетание приводит к изменению оптических и электрофизических свойств материалов.

В заключении литературного обзора соискатель Воробьева Н.А. делает вывод, что несмотря на значительное число публикаций, к настоящему времени нет единого мнения о границах растворимости галлия и индия в нанокристаллическом оксиде цинка, природе дефектов допирующих примесей в кристалле ZnO, их влиянии на физико-химические свойства материала и реакционную способность при взаимодействии с газами – окислителями и восстановителями. Приводятся задачи, которые необходимо решить соискателю с целью создания материалов для газовых сенсоров и прозрачных электродов.

В Экспериментальной части описаны используемые автором методы синтеза материалов на основе ZnO, в частности, нанокристаллических порошков и тонких пленок. Описано получение образцов ZnO, ZnO(Ga), ZnO(In) и ZnO(Ga,In) в форме нанокристаллических порошков и тонких плёнок. Синтез порошков на основе ZnO проводился методом соосаждения из водных растворов нитратов цинка, галлия и индия с использованием NH_4HCO_3 . Для получения тонких плёнок из раствора Воробьевой Н.А. был использован метод накапывания на вращающуюся подложку (spin-coating). Для получения равномерных покрытий ZnO(M) на стеклянные подложки предварительно наносили подслой ZnO.

Рассмотрены используемые автором методы диагностики полученных образцов: рентгеновская дифракция, термогравиметрия и дифференциальный термический анализ, электронная микроскопия, масс-спектрометрия и эмиссионная спектрометрия с

индуктивно связанной плазмой, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, ИК-Фурье спектроскопия поглощения, атомно-силовая микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, термопрограммируемая десорбция аммиака, профилометрия. Описаны методы исследования электрофизических и оптических свойств нанокристаллических порошков и тонких пленок и методики применения приведенных методов исследования.

В разделе 3 **Результаты и их обсуждение** определены условия получения нанокристаллических порошков и тонких пленок. Выбрана температура отжига, которая, с одной стороны, позволяет полностью провести разложение полученных осадков до оксидов и, с другой стороны, не приводит к существенному увеличению размера кристаллитов. Определена минимальная температура отжига 250°C для получения нанокристаллических порошков ZnO, ZnO(Ga), ZnO(In), ZnO(Ga,In). Определен состав раствора, позволяющий получать плёнки, обладающие высокой электропроводностью и прозрачностью в видимом диапазоне спектра. Установлено, что объем элементарной ячейки ZnO(Ga,In) практически постоянен в диапазоне концентрации М до 6%. В разделе 3.4. Микроструктура определена зависимость удельной площади поверхности нанокристаллических порошков ZnO(М) от состава при отжиге. Проведена оценка размера частиц, поверхность которых доступна для адсорбции газов. Установлено, что степень агломерации частиц возрастает с увеличением температуры отжига. Таким образом, термическая обработка не только повышает степень кристалличности образцов, но и приводит к срастанию кристаллитов, в результате чего часть их поверхности становится недоступной для адсорбции газов. Показано, что увеличение концентрации допирующих добавок в целом приводит к уменьшению размера кристаллитов тонких плёнок ZnO(М), как и в случае нанокристаллических порошков ZnO(М). Уменьшение размеров кристаллитов оксида цинка с ростом содержания галлия и индия при фиксированной температуре отжига объясняется распределением допирующих добавок между объёмом и поверхностью зёрен. Галлий и индий, не вошедшие в кристаллическую структуру ZnO, могут образовывать М-содержащие фазы на поверхности зёрен ZnO(М). Данные фазы являются аморфными или кристаллическими с размером кристаллитов менее 2 нм, что делает невозможным их детектирование методом рентгеновской дифракции. В обоих случаях уменьшение кристаллитов ZnO с ростом концентрации примеси может быть связано с сегрегацией Ga- и In-содержащих фаз на поверхности зёрен оксида цинка. В разделе 3.5 исследована зависимость кислотных свойств поверхности нанокристаллических порошков ZnO(М) от температуры отжига методом ИК-спектроскопии. Установлено, что увеличение температуры отжига приводит к уменьшению относительной интенсивности полос гидроксильных групп, что связано с

уменьшением удельной площади поверхности. В разделе 3.7. приведены результаты исследования электрофизических свойств нанокристаллических порошков и пленок ZnO и ZnO(M) методом измерения электропроводности плёнок. Объяснена немонотонная зависимость сопротивления пленок ZnO(Ga), ZnO(In), ZnO(Ga,In) от концентрации примеси. В разделе 3.9. исследовано взаимодействие нанокристаллических порошков с газами: кислородом, диоксидом азота, сероводородом, аммиаком. Показано, что нанокристаллические порошки на основе допированного оксида цинка обладают чувствительностью к основным загрязнителям воздуха на уровне ПДК_{р.з.}.

В качестве **наиболее важных результатов**, полученных в диссертационной работе Воробьевой Н.А., можно выделить следующие:

1. Разработаны методики воспроизводимого синтеза порошков нанокристаллического ZnO и пленок с содержанием галлия и индия 0 – 13 ат.%, размером кристаллитов $6 \div 30$ нм и величиной удельной площади поверхности $10 \div 90$ м²/г растворными методами.
2. В работе впервые проведено исследование влияния двух донорных добавок галлия и индия на свойства оксида цинка, полученного растворными методами, в форме нанокристаллических порошков и тонких плёнок. При синтезе нанокристаллических порошков и тонких плёнок варьирование содержания Ga³⁺ и In³⁺ позволило выявить преимущества совместного допирования ZnO галлием и индием.
3. Впервые установлено влияние Ga и In на микроструктуру и кислотные свойства поверхности и сенсорные свойства нанокристаллического ZnO.
4. Исследовано влияние донорных добавок на сенсорные свойства нанокристаллического ZnO при детектировании NO₂, H₂S и NH₃ на уровне ПДК_{р.з.}.
5. обнаружена инверсия сенсорного сигнала при детектировании NH₃ и предложена модель, объясняющая экспериментальные результаты.

Обоснованность и достоверность основных результатов, выводов и защищаемых положений обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих методов исследований при определении состава, структуры и свойств материалов. Информация о размере кристаллитов, полученная рентгеновской дифракцией, подтверждена методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Достоверность полученных в работе значений величины сенсорного сигнала нанокристаллических порошков подтверждена многократными параллельными измерениями, проведёнными на микроэлектронных чипах с использованием аттестованных газовых смесей.

Практическая ценность работы Воробьевой Н.А. заключается в том, что методы синтеза, использованные в диссертации, позволяют получать нанокристаллические порошки на основе ZnO с заданными концентрациями допирующих добавок галлия и

(или) индия, и контролировать величину электропроводности и кислотно-основные свойства поверхности. Это даёт возможность использовать нанокристаллические порошки в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров резистивного типа, направленных на детектирование токсичных газов различной химической природы (H_2S , NO_2 , NH_3) на уровне ПДК_{р.з.}. Определены оптимальные концентрации допирующих добавок и рабочие температуры сенсоров для повышения чувствительности материалов при детектировании каждого из указанных газов.

Разработанный способ синтеза допированных плёнок ZnO, основанный на одновременном введении в оксид цинка Ga и In, может быть использован для улучшения характеристик плёнок прозрачных проводящих покрытий, являющихся потенциальной заменой дорогостоящим плёнкам на основе ITO.

К диссертационной работе Воробьевой Н.А. **есть некоторые замечания:**

1. В работе не объясняется, почему для получения равномерных покрытий ZnO(M) необходимо предварительное нанесение подслоя ZnO.

2. К сожалению, нет ссылки на классическую отечественную работу по оксиду цинка Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. М. Наука. 1984, 167 с.

3. Было бы интересным провести сравнение свойств плёнок, полученных в данной работе растворными методами, со свойствами аналогичных по катионному составу плёнок, но полученных лазерным или магнетронным методами напыления.

Эти замечания, тем не менее, не влияют на высокую оценку работы и не ставят под сомнение основные выводы диссертации.

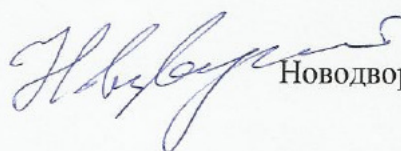
Диссертационная работа Воробьевой Н.А. хорошо оформлена и написана безукоризненно, без опечаток. Библиографический список приводится с соблюдением всех необходимых правил. Основные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК. Результаты работы докладывались на международных и всероссийских конференциях. Содержание автореферата правильно отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа Воробьевой Н.А. представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, в котором содержится решение задачи по созданию новых материалов на основе нанокристаллического оксида цинка и комплексному исследованию влияния галлия и индия на функциональные свойства материалов, что имеет важное значение для развития научных представлений в области химии материалов для газовых сенсоров и прозрачных электродов. Диссертационная работа «Нанокристаллический ZnO(M) (M = Ga, In) для газовых сенсоров и прозрачных

электродов» соответствует паспорту специальности 02.00.01 – «неорганическая химия» и полностью отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в соответствии с пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор, Наталия Андреевна Воробьева, без всякого сомнения, заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «неорганическая химия».

Официальный оппонент:

Заведующий лабораторией наноструктур
и тонких пленок ИПЛИТ РАН,
доктор физико-математических наук



Новодворский Олег Алексеевич

10 ноября 2015 года

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем лазерных
и информационных технологий Российской академии наук (ИПЛИТ РАН)

Почтовый адрес: 140700, Московская область, г.Шатура, ул. Святоозерская, 1

Телефон: 8 (496) 452 5995

E-mail: onov@mail.ru

Подпись О.А. Новодворского удостоверяю:

Заместитель директора ИПЛИТ РАН



В.Д. Дубров

Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Воробьевой Наталии Андреевны на тему: «Нанокристаллический ZnO(M) (M = Ga, In) для газовых сенсоров и прозрачных электродов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Фамилия, имя, отчество	Новодворский Олег Алексеевич
Гражданство	РФ
Ученая степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена диссертация)	Доктор физико-математических наук шифр специальности 05.27.03 – Квантовая электроника
Ученое звание (по кафедре, специальности)	старший научный сотрудник
Место работы:	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	140700, Московская область, г.Шатура, ул. Святоозерская, 1, http://www.laser.ru/ , ilit@laser.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук (ИПЛИТ РАН)
Наименование подразделения	Лаборатория наноструктур и тонких пленок
Должность	Заведующий лабораторией
Публикации по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» по химическим наукам	
1. Лотин А.А., Новодворский О.А., Рьльков В.В., Зуев Д.А., Храмова О.Д., Панков М.А., Аронзон Б.А., Семисалова А.С., Перов Н.С., Lashkul A., Панченко В.Я. Свойства пленок $Zn_{1-x}Co_xO$, полученных методом импульсного осаждения с использованием скоростной сепарации осаждаемых частиц // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. № 4. С. 556-563.	
2. Lotin A.A., Novodvorsky O.A., Zuev D.A., Khramova O.D., Parshina L.S., Lebedev F.V., Bartha J.W., Wenzel C. Influence of growth temperature on physical properties of ZnO films produced by pulsed laser deposition method // Optical Materials. 2013. Т. 35. № 8. С. 1564-1570.	
3. Паршина Л.С., Лотин А.А., Новодворский О.А., Храмова О.Д., Чербыло Е.А., Панченко В.Я., Венцель К., Барта И.В. Формирование акцепторных центров в тонких пленках ZnO и (Mg,Zn)O при легировании фосфором // Перспективные материалы. 2013. № 14. С. 290-294.	
4. Lotin A.A., Novodvorsky O.A., Zuev D.A. Room temperature stimulated emission in two-dimensional $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ heterostructures at optical pumping // Laser Physics Letters. 2013. V. 10. Is. 5. P. 055902-056000.	
5. Lotin A.A., Novodvorsky O.A., Parshina L.S., Khaydukov E.V., Zuev D.A., Khramova O.D., Panchenko V.Y. Two-dimensional heterostructures based on ZnO // Applied Physics B. 2011. V. 105. № 3. P. 565-572.	
6. Лотин А.А., Новодворский О.А., Панченко В.Я., Паршина Л.С., Хайдуков Е.В., Зуев Д.А., Рочева В.В., Храмова О.Д., Щербачев К.Д. Тройные сплавы $Cd_yZn_{1-y}O$ и $Mg_xZn_{1-x}O$ – материалы для оптоэлектроники // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 3. С. 438-442.	
7. Новодворский О.А., Лотин А.А., Панченко В.Я., Паршина Л.С., Хайдуков Е.В., Зуев Д.А., Храмова О.Д. Электролюминесценция полупроводниковых гетероструктур на основе оксида цинка // Квантовая Электроника. 2011. Т.41, вып. 1. С. 4-7.	

8. Лотин А.А., Новодворский О.А., Хайдуков Е.В., Рочева В.В., Храмова О.Д., Панченко В.Я., Венцель К., Трумпайска Н., Щербачев К.Д. Эпитаксиальный рост и свойства пленок $Mg_xZn_{1-x}O$, получаемых методом лазерно-плазменного осаждения // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. № 2. С. 260-264.

9. Новодворский О.А., Горбатенко Л.С., Панченко В.Я., Храмова О.Д., Черобыло Е.А., Венцель К., Барта Й.В., Бублик В.Т., Щербачев К.Д. Оптические и структурные характеристики пленок оксида цинка, легированных галлием // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 4. С. 439-444.

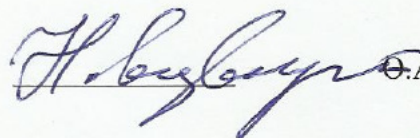
10. Gorbatenko L.S., Novodvorsky O.A., Panchenko V.Ya., Khramova O.D., Cherebilo Ye.A., Lotin A.A., Wenzel C., Trumpaicka N., Bartha J.W. Characterization of ZnO:Ga and ZnO:N films prepared by PLD // Laser Physics. 2009. V. 19. № 5. P. 1152-1158.

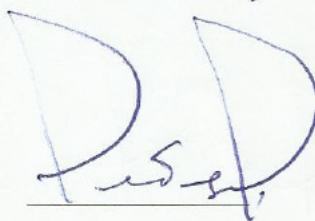
Официальный оппонент



Верно

Ученый секретарь ИППЛИТ РАН
профессор,
доктор физико-математических наук

 О.А. Новодворский



Ф.В. Лебедев

Заместитель директора ИППЛИТ РАН
по научной работе



В.Д. Дубров