

## Отзыв

официального оппонента на диссертацию **Н. А. Воробьевой** "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

Одной из важных задач неорганической химии и современного материаловедения является разработка новых материалов с улучшенными функциональными свойствами.

В этой связи рассматриваемая диссертационная работа посвященная изучению влияния донорных примесей Ga и In в твердом химическом соединении ZnO на кристаллическую структуру, состав, микроструктуру, электрофизические, оптические свойства и реакционную способность оксида цинка, допированного галлием и индием для прозрачных электродов и газовых сенсоров.

Исходя из вышеизложенного диссертация **Н. А. Воробьевой** удовлетворяет требованиям к работе по актуальности научного направления и поставленной задачи.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы из 177 наименований. Общий объем диссертации 180 страниц машинописного текста. Работа содержит 127 рисунков и 13 таблиц.

В рассматриваемой работе впервые проведено систематическое сопоставление влияния двух донорных добавок – галлия и индия – на свойства оксида цинка, полученного растворными методами, в форме нанокристаллических порошков и тонких пленок. Это по предположению автора должно было позволить выявить влияние Ga и In на микроструктуру, кислотные свойства поверхности, парамагнитные центры, электрофизические, оптические и сенсорные свойства нанокристаллического оксида цинка. Полученные результаты могут, по мнению автора, служить

научной основой формирования комплексного подхода к регулированию сенсорных свойств нанокристаллического ZnO при детектировании NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и NH<sub>3</sub> на уровне ПДК<sub>р.з.</sub>.

В первой главе (литературный обзор) автором рассмотрены сведения о фазовом составе, структуре, свойствах поверхности, электрофизических и оптических свойствах ZnO. Далее автор приводит анализ литературных данных о влиянии галлия и индия на свойства ZnO. Рассмотрены фазовые равновесия в системах Zn – Ga – O, Zn – In – O, систематизированы данные о растворимости Ga<sup>3+</sup> и In<sup>3+</sup> в ZnO, природе примесных центров, влиянии допирующих добавок на структуру и свойства материалов.

К сожалению, отмечая необходимость исследовать влияние донорных примесей на взаимосвязь «состав – структура – свойство» твердого вещества, автор не говорит о необходимости при изучении нанообъектов учитывать дополнительный параметр – размер частиц (дисперсность).

Во второй главе автором изложена методика проведения экспериментов по синтезу твердых химических соединений на ZnO и на основе допированного ZnO – галлием (ZnO(Ga)), индием (ZnO(In)) и совместно галлием и индием (ZnO(Ga,In)), в форме нанокристаллических порошков и тонких пленок. В этой же главе описаны методы исследования полученных твердых веществ.

В третьей главе, посвященной описанию полученных экспериментальных данных и их обсуждению, даётся подробный анализ полученных результатов.

В работе при определении условий получения нанокристаллических порошков и тонких плёнок определены условия синтеза порошков нанокристаллического оксида цинка методом химического соосаждения с содержанием галлия и индия 0 – 13 ат.%, размером кристаллитов 6 ÷ 30 нм и величиной удельной площади поверхности 10 ÷ 90 м<sup>2</sup>/г. Автором определены условия синтеза тонких плёнок оксида цинка допированного ионами галлия и

индия толщиной 250 – 370 нм методом накапывания раствора на вращающуюся подложку (spin-coating).

На основе определение влияния галлия и индия на фазовый состав, микроструктуру, электрофизические и оптические свойства нанокристаллических порошков и тонких плёнок, кислотные свойства поверхности и парамагнитные активные центры установлено, что характер изменения электрофизических и сенсорных характеристик нанокристаллических порошков ZnO(M) коррелирует с изменением параметров микроструктуры, кислотными свойствами поверхности и величинами растворимости Ga и In в ZnO.

В работе при исследовании сенсорных свойств нанокристаллических порошков ZnO(M) при взаимодействии с газами O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и NH<sub>3</sub>, установлена взаимосвязь между сенсорной чувствительностью и физико-химическими свойствами материалов. Показано, что нанокристаллические порошки ZnO и ZnO(M) проявляют сенсорные свойства по отношению к NO<sub>2</sub> (0.2 – 2.0 ppm), H<sub>2</sub>S (0.2 – 2.0 ppm) и NH<sub>3</sub> (5.5 – 18.0 ppm). Показано, что синтезированные материалы способны обнаруживать эти газы в воздухе в концентрациях на уровне ПДК<sub>р.з.</sub>.

Автором установлено, что преобладающей формой кислорода, хемосорбированного на поверхности ZnO и ZnO(Ga) при температуре 400°C, является атомарная форма O<sup>-</sup>; понижение температуры приводит к повышению концентрации молекулярной формы O<sub>2</sub>, доля которой повышается при введении галлия.

**Новизна рецензируемой работы** заключается, по мнению оппонента, в том, что в работе впервые проведено систематическое сопоставление влияния на свойства оксида цинка, полученного растворными методами, в форме нанокристаллических порошков и тонких плёнок, двух донорных добавок – ионов галлия и индия.

**Практическая значимость работы** определяется возможностью с помощью разработанного в работе метода синтеза получать

нанокристаллические порошки на основе ZnO, допированного галлием и индием, с заданными концентрациями допирующей добавки, величинами электропроводности и кислотно-основными свойствами поверхности. Это даёт возможность использовать нанокристаллические порошки в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров резистивного типа, направленных на детектирование токсичных газов различной химической природы ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) на уровне ПДК<sub>р.з.</sub>.

**В целом в работе решена задача** по развитию представления о влиянии на свойства оксида цинка донорных добавок – галлия и индия, в т.ч. на микроструктуру, кислотные свойства поверхности, парамагнитные центры, электрофизические, оптические свойства. Эти данные служат научной основой формирования комплексного подхода к регулированию сенсорных свойств нанокристаллического ZnO при детектировании  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NH}_3$  на уровне ПДК<sub>р.з.</sub>.

**Достоверность и обоснованность** полученных диссертантом результатов подтверждается использованием комплекса современных чувствительных методов исследования и хорошей согласованностью данных, полученных различными методами. Все выдвигаемые на защиту положения и выводы работы базируются на детальной интерпретации экспериментальных результатов и теоретическом анализе изученных характеристик и подробно обоснованы.

При чтении диссертации возникает ряд замечаний и вопросов, в основном, дискуссионного характера.

1. Автор при описании пленочных структур методом напыления на вращающуюся подложку говорит о шероховатости поверхности, или о гладкой поверхности, но предварительно он не анонсирует, к какой поверхности он стремится, как это влияет на изучаемое функциональное свойство.
2. Автор при описании электрофизических свойств нанокристаллических порошков ZnO(M) фактически описывает измерение электропроводности толстых плёнок, нанесённых на микронные чипы, температурная обработка 450°C. Для более обоснованного вывода о поведении плёнки,

включающей наноструктурные элементы необходимо было для сравнения исследовать образец плёнки, полученной из микронных порошков ZnO(M).

3. Автор получил интересные данные по влиянию донорных добавок – галлия и индия – на микроструктуру, кислотные свойства поверхности, парамагнитные центры, электрофизические, оптические свойства материалов на основе ZnO. Однако при рассмотрении сенсорных свойств на сероводород автор объясняет монотонное уменьшение сигнала по отношению к H<sub>2</sub>S с ростом содержания Ga и In в образце увеличением брэнстедовской кислотности поверхности материала. Учитывая температурную обработку поверхности при 450<sup>0</sup>C, говорить о наличии брэнстедовской кислотности поверхности образцов можно только при наличии надежного экспериментального подтверждения.

В целом работа производит благоприятное впечатление. Автореферат и опубликованные статьи достаточно полно отражают содержание диссертации. Сделанные замечания не затрагивают основных результатов и выводов работы.

По актуальности работы, ее научной новизне и практической значимости диссертация "Нанокристаллический ZnO(M) (M = Ga, In) для газовых сенсоров и прозрачных электродов" отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с требованиями п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года) с учетом соответствия паспорту специальности "неорганическая химия" – 02.00.01, а Воробьева Наталия Андреевна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент

Смирнов Владимир Михайлович,

профессор кафедры химии твердого тела



### 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	Смирнов Владимир Михайлович
Гражданство	РФ
Ученая степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена диссертация)	Доктор химических наук шифр специальности 02.00.21 - Химия твердого тела
Ученое звание (по кафедре, специальности)	профессор кафедры химии твердого тела
Место работы:	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26, <a href="http://www.chem.spbu.ru/">http://www.chem.spbu.ru/</a> , <a href="mailto:dean@chem.spbu.ru">dean@chem.spbu.ru</a>
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Наименование подразделения	Институт химии, кафедра химии твердого тела
Должность	профессор
Публикации по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» по химическим наукам	
1. Zemtsova E.G., Monin A.V., Smirnov V.M., Semenov B.N., Morozov N.F. Formation and mechanical properties of alumina ceramics based on Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> micro- and nanoparticles // Physical Mesomechanics. 2015. V. 18. P. 134-138.	
2. Матвеева П.А., Назаров Д.В., Осмоловская О.М., Касаткин И.А., Смирнов В.М., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г. Влияние температуры и длительность прокаливания на размер наночастиц диоксида олова // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. С. 164-166.	
3. Толстикова Д.В., Михайлов М.Д., Смирнов В.М. Особенности синтеза наночастиц оксида иттрия Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Nd // Журнал общей химии, 2014. Т. 84. С. 1742-1743.	
4. Толстикова Д.В., Михайлов М.Д., Смирнов В.М. Особенности синтеза наночастиц алюмомагниево-шпинели в расплаве хлорида калия // Журнал общей химии. 2014. Т. 84. С. 1744-1745.	
5. Арбенин А.Ю., Земцова Е.Г., Валиев Р.З., Смирнов В.М. Особенности синтеза пленок TiO <sub>2</sub> золь-гель методом на поверхности титана // Журнал общей химии. 2014. Т. 84. С. 2037-2038.	
6. Zemtsova E.G., Monin A.V., Smirnov V.M., Valiev R.Z. Processes of disperse-phase nanostructuring in subsurface areas of composite ceramic materials - The current state of research (A brief review) // Reviews on Advanced Materials Science. 2014. V. 38. P. 176.	
7. Назаров Д.В., Осмоловская О.М., Смирнов В.М., Мурин И.В., Лопаченко А.С. Синтез наноструктур сложной архитектуры на основе VO <sub>2</sub> на поверхности кремния и их электрофизические характеристики // Журнал общей химии. 2013. Т. 83. С. 1357-1359.	
8. Юрчук Д.В., Земцова Е.Г., Смирнов В.М. Синтез и исследование химической активности метоксильных групп на поверхности γ-оксида алюминия // Журнал общей химии. 2013. Т. 83. С. 2055-2056.	

9. Назаров Д.В., Осмоловская О.М., Смирнов В.М., Глумов О.В., Мельникова Н.А., Мурин И.В. Исследование фазового перехода полупроводник-металл в наноразмерном диоксиде ванадия, легированном ионами 3d-элементов, на поверхности кремния // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2013. Т. 77. С. 303.
10. Земцова Е.Г., Морозов П.Е., Власова М.В., Смирнов В.М. Получение наночастиц железа восстановлением оксигидроксида железа(III) водородом // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: Физика. Химия. 2013. № 4. С. 172-175.
11. Семенов В.Г., Земцова Е.Г., Морозов П.Е., Панчук В.В., Смирнов В.М. Исследование железокислородных наноструктур на кремнии // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2012. Т. 76. С. 214.
12. Монин А.В., Земцова Е.Г., Смирнов В.М. Синтез титан-азотных наноструктур на поверхности дисперсного оксида алюминия методом осаждения из газовой фазы // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: Физика. Химия. 2012. № 4. С. 133-135.
13. Арбенян А.Ю., Земцова Е.Г., Смирнов В.М. Синтез наночастиц железа в порах мезопористого кремнезема SBA-15 и анализ химического состава // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: Физика. Химия. 2012. № 4. С. 136-138.
14. Монин А.В., Земцова Е.Г., Швейкина Н.Б., Смирнов В.М. Особенности фазовых переходов при термической обработке наночастиц $Al_2O_3$ // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 3-4. С. 78-80.
15. Zemtsova E.G., Smirnov V.M. Review of electro-surface characteristics and colloidal stability of disperse systems on the basis of silica with surface titanyl nanostructures in liquid media // Reviews on Advanced Materials Science. 2011. V. 29. № 2. P. 130-135.
16. Osmolovskaya O.M., Smirnov V.M. Growth mechanism of nanodimensional vanadium dioxide on silicon surface obtained by ML-ALD method // Reviews on Advanced Materials Science. 2011. T. 27. № 2. С. 184-188.
17. Морозов П.Е., Порецкий М.С., Власова М.В., Земцова Е.Г., Цыганенко А.А., Смирнов В.М. Особенности протекания химических реакций при синтезе методом ML-ALD квазиодномерных наноструктур на поверхности кремнезёма // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: Физика. Химия. 2011. № 1. С. 133-135.
18. Монин А.В., Земцова Е.Г., Швейкина Н.Б., Смирнов В.М. Синтез микро- и наночастиц оксида алюминия золь-гель методом // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: Физика. Химия. 2010. № 4. С. 154-157.
19. Smirnov V.M., Zemtsova E.G., Morozov P.E. Forced organization of magnetic quasi-one-dimensional iron-organic nanostructures on inorganic matrices // Reviews on Advanced Materials Science. 2009. T. 21. № 2. С. 205-210.

Официальный оппонент

В.М. Смирнов

Подпись проф. В.М. Смирнова заверяю

Заместитель начальника Управления  
кадров СПбГУ



Горинова Н.А.