

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Воробьевой Н.А. «Нанокристаллический ZnO(M) (M=Ga, In) для газовых сенсоров и прозрачных электродов» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия

Возрастающие потребности новых областей техники стимулируют развитие материаловедения, основными задачами которого является синтез материала с заданными свойствами. Успешное решение этой задачи немыслимо без развития средств и методов прецизионной характеристики на всех стадиях приготовления материала, где ключевыми являются реальный состав и реальная структура. Для сенсоров и прозрачных электродов, получаемых в виде поликристаллических порошков и тонких слоев, добавляется необходимость знать состояние межзеренных/межслоевых границ формирующих их функциональные свойства. Экспериментальные исследования этих границ на атомном уровне сопряжены с трудностями, как техническими, так и интерпретационными, и требуется особый подход к их исследованиям. Поэтому всегда приветствуется появление работ, где развивается методология разнопланового эксперимента и выдаются согласованные разнотипные результаты, позволяющие дискриминировать предполагаемые на старте альтернативные теоретические модели интерфейса.

Представленная к защите работа Воробьевой Н.А. относится к этой категории и в ней присутствуют все составляющие, необходимые для обеспечения надежности качества выдаваемых конечных результатов. Развитие исследований здесь идет двумя независимыми путями. Напрямую изучается состав и микроструктура порошков и пленок исходного оксида цинка, допированного галлием, индием и одновременно обоими, определяется предел их растворимости в матрице, что именно далее и должно обеспечивать набор ожидаемых физических свойств. Второй путь связан с изучением физических свойств, предпочтительно функциональных, и по этим данным формируется представление о состоянии интерфейса изучаемых объектов. Такое исследование стало возможным благодаря совершенно аргументированному выбору разнородных методов, комплект которых позволял контролировать все ключевые характеристики состояния изучаемых объектов. Различаясь своими метрологическими параметрами, эти методы выдавали информацию на макро-, микро- и атомном уровне. И диссертант при сведении разнородных результатов в единую картину проявил себя квалифицированным исследователем, знающим как преимущества каждого из методов, так и их ограничения, используя при этом полезные приемы в обеспечение надежности измеряемых характеристик. Она широко применяла прием сравнительной оценки свойств допированных образцов относительно недопированного, измеряемых в одинаковых условиях, и особенно стоит отметить ее умение свести многопараметровую зависимость состояния объекта при синтезе к единственному и принципиальному, концентрации допанта. Строго фиксируя остальные параметры синтеза, этот прием обеспечивал надежную воспроизводимость свойств объектов.

В конечном итоге, работа вышла на однозначный результат достижения цели, поставленной в самом начале, аргументированный количественными показателями функциональных свойств изученных объектов, пригодных для практического использования. Кроме того, разработанная в работе методология эффективна и может использоваться для изучения строения интерфейса самых разнообразных материалов. Еще очень важно то, что автор имеет в наличии и сами материалы с конкретными величинами свойств.

Чего мне не хватило в работе, так это, может быть, не совсем четкого авторского мнения о состоянии интерфейса изучаемых объектов. Исходя из текста реферата автор предлагает две равноценные модели состояния поверхности, формирующейся за пределом насыщения матрицы допантами. Первая модель - сегрегированные состояния с возрастанием концентрации точечных

дефектов при допировании. Я думаю, что здесь реально можно говорить о формировании приповерхностных сложных комплексов примесных ионов с вакансиями, с отличной от объема структурой, но еще когерентно связанных с нею (так называемые предвыделения) поскольку наблюдается значимое изменение параметров решетки матрицы. Вторая модель гетерофазности связана с выделением преципитатов примесных фаз, их размеры значимо превышают размеры комплексов дефектов, и они уже имеют границу раздела с матрицей (некогерентные выделения). Мне кажется, что большинство полученных результатов работают на первую модель. Это рис. 13 с локальными областями большого, среднего и малого оптического поглощения по причине локальной флуктуации размещения комплексов у поверхности матрицы, где сжатие параметров решетки меняет величину оптических потерь. Это однофазность образцов с 10% Ga, рис.2 по данным РФА, это характерное для поверхности изменение кислотных свойств, рис.8. Это данные ЭПР, фиксирующие именно дефекты вакансионного типа. Интерпретация электропроводности с позиций гетерофазности без оценки количеств примесных фаз и данных их проводимости совсем не сильный аргумент в пользу второй модели. Понятно, что фиксация примесных фаз находится за пределом метода РФА, но тогда автору нужны дополнительные аргументы в пользу второй модели. Можно обратиться к оптическому поглощению в коротковолновой области спектра (релеевское рассеяние) и оценить размер этих фаз. Видимо следует для ясности привлечь структурное рассмотрение, показав в каких позициях будут предпочтительно размещаться допант-ионы в решетке матрицы. И, наконец, ВРТЭМ может стать решающим методом в дискриминации этих моделей. Это часть диссертации особенно интересна своей фундаментальной значимостью и хочется ее развития в полной мере.

Небольшие замечания по тексту, я думаю, возникли в силу ограниченности объема реферата, но если они представлены в диссертации, автору не составит труда дать на них ответ.

1. ZnO достаточно изученный материал, хорошо бы априори осветить вопрос изменения свойств с переходом на другой уровень размерности, показав преимущества и недостатки такого перехода.
2. Хотелось бы иметь более подробную информацию о дефектности исходного недопированного оксида с  $n$  типом проводимости.
3. Нет разумного объяснения явлению уменьшения размерности частиц при введении допанта и особенно смены темпа этого уменьшения с ростом содержания допанта.
4. Что автор думает о возможности привлечения методов способных измерять положение и природу поверхностных энергетических уровней?

В итоге следует констатировать, что диссертация, включая развитую методологию изучения наноразмерных поликристаллических объектов, проведенный объемный и разноплановый эксперимент, представление поверхностного состояния порошков и пленок ZnO допированных галлием и индием, демонстрирует фундаментальное качество, дополненное еще и наличием самих объектов с приемлемыми для практики функциональными свойствами сенсоров и оптических материалов. С этих позиций, работа выполненная Воробьевой Н.А. является квалификационно завершенным исследованием и отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сам автор заслуживает искомой им степени по специальностям 02.00.01 неорганическая химия.

9 ноября 2015 г.

Главный научный сотрудник, доктор химических наук  
Васильева Инга Григорьевна

Васильева И.Г.

ФГБУН Институт неорганической химии им. Ю.Ю. Николаева СО РАН  
пр. Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск 630099  
e-mail kumarz@niic.nsc.ru



Подпись *Васильевой И.Г.*  
заверяю \_\_\_\_\_  
Ученый секретарь ИИХ СО РАН  
" 09 " 11 2015 г.