

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



(ИПХФ РАН)

142432, Московская обл, Ногинский район,  
город Черноголовка, проспект академика Семенова, 1

Тел.: 8(495) 993-57-07; 8(49652) 2-19-30  
Факс: 8(49652) 2-56-36; 8(49652) 2-35-07

ОКПО 02699837, ОГРН 1035006100502  
ИНН/КПП 5031007735/503101001

13.11.15 № 12108- 6215/1698

На № \_\_\_\_\_

Председателю  
диссертационного совета Д 501.001.51  
профессору, д.х.н. Б.М. Булычеву

Институт проблем химической физики РАН направляет Вам отзыв ведущей организации на диссертационную работу 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.

Заместитель директора ИПХФ РАН,  
член-корреспондент РАН



В.Б. Минцев

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института проблем химической физики  
Российской академии наук

Член-корреспондент РАН

В.Б. Минцев



«19» октября 2015 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН) на диссертационную работу 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.

Актуальность темы исследования обусловлена возможностью создания прозрачных проводящих покрытий и миниатюрных газовых сенсоров на основе допированного оксида цинка. В настоящее время в качестве материалов для прозрачных электродов используют кристаллический оксид индия-олова (ИТО, *indium-tin-oxide*) и аморфный оксид индия-цинка. В связи с высокой стоимостью индия поиск альтернативных прозрачных проводящих покрытий с минимальным содержанием In является актуальной задачей. Материалы на основе допированного ZnO являются альтернативой ИТО. Значительное внимание уделяется допированному нанокристаллическому ZnO в связи с возможностью создания миниатюрных газовых сенсоров. Оксид цинка характеризуется высокой чувствительностью электрофизических свойств поверхности к изменению состояния окружающей среды и при этом проявляет стабильность на воздухе. В последнее время в связи с развитием нанотехнологии наблюдается повышенный интерес к нанокристаллам ZnO разной размерности: квазиодномерным кристаллам, тонким и толстым пленкам. Основные исследования в этой области носят технологический характер и направлены на подбор оптимального состава или условий обработки для получения необходимых

значений проводимости. Однако исследованию влияния донорных примесей на взаимосвязь «состав – структура – свойство» материала практически не уделяется внимания.

**Научная новизна** заключается в систематическом исследовании и сопоставлении влияния двух донорных добавок – галлия и индия – на свойства оксида цинка, полученного растворными методами в форме нанокристаллических порошков и тонких пленок. После оптимизации условий синтеза нанокристаллических порошков и тонких пленок варьировали единственный параметр – содержание  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$ , что позволило корректно сопоставить влияние допирующих добавок на свойства материалов и выявить преимущества совместного допирования ZnO галлием и индием. Впервые проведено систематическое исследование влияния Ga и In на микроструктуру, кислотные свойства поверхности, парамагнитные центры, электрофизические, оптические и сенсорные свойства нанокристаллического ZnO; определена зависимость преобладающей формы кислорода, хемосорбированного на поверхности ZnO, от содержания галлия и температуры исследования; обнаружена инверсия сенсорного сигнала при детектировании  $NH_3$  и предложена модель, объясняющая экспериментальные результаты. Для тонких пленок на основе ZnO показано, что совместное введение Ga и In позволяет значительно улучшить электрофизические и оптические характеристики.

**Практическая значимость работы.** Методы синтеза, использованные в работе, позволяют получать нанокристаллические порошки на основе ZnO, допированного галлием и индием, с заданными концентрациями допирующей добавки, величинами электропроводности и кислотно-основными свойствами поверхности. Это дает 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<sub>р.з.</sub>. Определены оптимальные концентрации допирующих добавок и рабочие температуры сенсоров для повышения чувствительности материалов при детектировании каждого из указанных газов. Практическую ценность представляет разработанный простой способ синтеза пленок на основе ZnO, допированного Ga и In, с использованием предварительно нанесенного подслоя оксида цинка. Подход, основанный на одновременном введении в оксид цинка Ga и In, может быть использован для улучшения электрофизических и оптических характеристик пленок, использующихся в качестве прозрачных проводящих покрытий и являющихся потенциальной заменой дорогостоящим пленкам на основе ITO.

### **Структура диссертации**

Диссертационная работа изложена на 180 страницах машинописного текста, включающего введение, обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, заключение, выводы и список цитируемой литературы (177 наименований).

*Введение* содержит обоснование актуальности темы, научной новизны, практической значимости исследования, достоверности результатов. Приведены объекты исследования, цели и задачи работы, указана апробация результатов работы.

*Обзор литературы* (глава 1) состоит из двух разделов. Первый раздел содержит информацию о фазовом составе, структуре, свойствах поверхности, электрофизических и оптических свойствах недопированного оксида цинка. Второй раздел включает в себя 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. Отмечено, что имеющиеся литературные данные не дают законченной согласованной картины, и в литературе нет систематического исследования влияния примесных катионов на свойства материалов на основе оксида цинка. В конце раздела сформулированы основные задачи работы.

В *экспериментальной части* (глава 2) приведены методики синтеза нанокристаллических порошков и тонких пленок, описаны методики физико-химических исследований, позволяющих установить свойства синтезированных образцов. Исследования проведены методами рентгеновской дифракции, термогравиметрии и дифференциального термического анализа, профилометрии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции, масс-спектрометрии и эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, рентгеноспектрального микроанализа, атомно-силовой микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака, спектроскопии электронного парамагнитного резонанса, ИК-Фурье спектроскопии поглощения, оптической спектроскопии в видимой области. Для нанокристаллических порошков электрофизические и сенсорные свойства изучали методом *in situ* измерения электропроводности толстых пленок на постоянном токе в температурном интервале 30 – 450 °С, для тонких пленок проводили измерение сопротивления слоя четырехзондовым методом при комнатной температуре. Сенсорные свойства нанокристаллических порошков определены для ряда токсичных газов (H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>) на уровне ПДК<sub>р.з.</sub>.

*Результаты и их обсуждение* приведены в главе 3. Изучены катионный и фазовый состав, микроструктура, кислотные свойства поверхности, парамагнитные центры, электрофизические и оптические свойства полученных материалов. В случае нанокристаллических порошков отдельный раздел посвящен исследованию сенсорных свойств при взаимодействии с газовой фазой.

*Заключение* по работе приведено в главе 4. Показано, что при введении допирующих добавок в ZnO примесные катионы сложным образом распределяются между объемом

(кристаллической структурой) и поверхностью кристаллитов ZnO. Растворимость донорных примесей, оцененная из зависимости параметров элементарной ячейки от концентрации допирующих добавок, для нанокристаллических порошков ZnO, полученных после отжига при 250°C, составляет ~ 1 ат.%. При превышении этой величины происходит концентрирование донорных добавок на поверхности зерен ZnO(M) в виде сегрегации или собственных M-содержащих фаз. Введение галлия и индия в оксид цинка оказывает существенное влияние на микроструктуру. Во всех случаях при фиксированной температуре отжига наблюдается уменьшение размера кристаллитов с ростом концентрации допирующей добавки. Сложное распределение галлия и индия между объемом и поверхностью зерен оксида цинка определяет немонотонность изменения электрофизических, оптических и сенсорных свойств. Отмечено, что одновременное введение двух донорных примесей в оксид цинка сопровождается в ряде случаев неаддитивным влиянием индия и галлия на свойства ZnO. Приведены корреляции между сенсорными свойствами нанокристаллических порошков и изменениями электропроводности, концентрации парамагнитных донорных центров, величины энергии активации проводимости и «эффективной» величины межзеренного барьера, кислотными свойствами поверхности. В главе 5 сформулированы основные *выводы* диссертационной работы.

**Достоверность результатов** работы обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих методов при определении состава, структуры и свойств материалов. Информация о размере кристаллитов, полученная из уширений линий рентгеновской дифракции, подтверждена исследованием материалов методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Достоверность информации о величине сенсорного сигнала полученных в работе нанокристаллических порошков подтверждена многократными воспроизводимыми параллельными измерениями, проведенными на микроэлектронных чипах с использованием аттестованных газовых смесей. Результаты работы опубликованы в ведущих научных журналах (входящих в список ВАК) и докладывались на представительных научных конференциях. Публикации достаточно полно отражают материал диссертации.

При общей положительной оценке работы следует сделать несколько замечаний.

1. Учитывая, что проводимость исследованных нанокристаллических образцов представляет собой совокупность нескольких процессов, одновременно протекающих в объеме и на поверхности полупроводника, следует величины энергии активации, полученные в работе, отнести к процессу, определяющему перенос заряда.

2. Необходимо уточнить распределение примесей в образцах, состав которых лежит вне области гомогенности твердых растворов (содержание примеси более 1 атомн. %).
3. В работе следовало бы выполнить исследование сенсорных свойств полученных тонких пленок.
4. Стоило бы привлечь дополнительные методы для изучения природы радикалов  $N_2^-$  в решетке ZnO (в том числе квантово-химические расчеты).

Отмеченные замечания не снижают общую высокую оценку диссертационной работы. Поставленные в работе задачи решены в полном объеме с использованием современных экспериментальных методов исследования, а сформулированные выводы являются надежными и достоверными.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в п. 1 – «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 4 – «Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях», п. 5 – «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

Полученные Н.А. Воробьевой результаты могут быть использованы специалистами в области материаловедения и твердого тела в институтах академического профиля: Институт общей и неорганической химии РАН, Институт проблем химической физики РАН, НИЦ «Курчатовский институт», Томский государственный университет, а также в организациях, применяющих методы синтеза оксидных материалов для полупроводниковых газовых сенсоров и прозрачных проводящих покрытий, таких как ООО «Газоаналитические системы», ОАО «Химвтоматика», ФГУП «Аналитприбор» и др.

В работе Н.А. Воробьевой решена задача по синтезу новых нанокристаллических материалов на основе оксида цинка и определению влияния Ga и In на кристаллическую структуру, состав, микроструктуру, электрофизические, оптические свойства и реакционную способность ZnO. Решение этой задачи имеет важное значение для развития химии новых неорганических функциональных и наноразмерных материалов.

Диссертация Н.А. Воробьевой «Нанокристаллический ZnO(M) (M = Ga, In) для газовых сенсоров и прозрачных электродов» является законченной научно-квалификационной работой и полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства

Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Наталия Андреевна Воробьева, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Воробьева Н.А. выступила с докладом на заседании Секции № 6 ученого совета ИПХФ РАН 9 октября 2015 года. Результаты работы получили положительную оценку. Отзыв ведущей организации, подготовленный д.х.н. Букун Н.Г. и к.х.н. Левченко А.В., заслушан и утвержден на заседании Секции № 6 ученого совета ИПХФ РАН 9 октября 2015 года (протокол № «8» от 09.10.2015).

Доктор химических наук,  
Ведущий научный сотрудник ИПХФ РАН

Н.Г. Букун

Кандидат химических наук,  
Старший научный сотрудник ИПХФ РАН

А.В. Левченко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем химической физики Российской академии наук  
Адрес: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, 1  
Тел. 8-(495) 993-57-07, 8-(49652) 2-44-76, 8-(49652) 2-44-73  
E-mail: director@icp.ac.ru

Подпись сотрудников Н.Г. Букун и А.В. Левченко заверяю

Ученый секретарь ИПХФ РАН  
доктор химических наук



Б.Л. Психа

### Сведения о ведущей организации

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

Название	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1 <a href="http://www.icp.ac.ru/">http://www.icp.ac.ru/</a> <a href="mailto:director@icp.ac.ru">director@icp.ac.ru</a>
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук
Наименование подразделения	Отдел функциональных неорганических материалов, Комплекс лабораторий ионика твердого тела
Публикации по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» по химическим наукам	
1. Зюбина Т.С., Зюбин А.С., Добровольский Ю.А., Волохов В.М. Квантово-химическое моделирование миграции водорода на композитном катализаторе Pt <sub>29</sub> /SnO <sub>2</sub> // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 4. С. 752.	
2. Добровольский Ю.А., Чикин А.И., Сангинов Е.А., Чуб А.В. Протонно-обменные мембраны на основе гетерополисоединений для низкотемпературных топливных элементов // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2015. № 4 (168). С. 22-45.	
3. Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Добровольский Ю.А., Бельмесов А.А., Волохов В.М. Наночастицы платины на различных типах поверхности диоксида титана: квантово-химическое моделирование // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59. № 8. С. 1038.	
4. Каюмов Р.Р., Сангинов Е.А., Золотухина Е.В., Герасимова Е.В., Букун Н.Г., Укше А.Е., Добровольский Ю.А. “Самоувлажняемые” нанокompозитные мембраны NAFION/PT для низкотемпературных твердополимерных топливных элементов // Письма в международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология". 2014. № 4. С. 23.	
5. Tarasov A., Trusov G., Minnekhanov A., Gil D., Konstantinova E., Goodilin E.A., Dobrovolsky Yu. Facile preparation of nitrogen-doped nanostructured titania microspheres by a new method of Thermally Assisted Reactions in Aqueous Sprays // Journal of Materials Chemistry, 2014, v. 2, p. 3102-3109.	
6. Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Добровольский Ю.А., Волохов В.М. Взаимодействие наночастиц платины с различными типами поверхности диоксида олова: квантово-химическое моделирование // Журнал неорганической химии, 2013, том 58, № 1, с. 59-64.	
7. Карелин А.И., Леонова Л.С., Арсатов А.В., Добровольский Ю.А. Адсорбция воды гидродиоксидом олова и ее влияние на форму контура инфракрасной полосы поглощения ν(OH) // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 5. С. 638.	



8. Карелин А.И., Леонова Л.С., Арсатов А.В., Добровольский Ю.А. Колебательные спектры, строение и протонная проводимость гидроксида олова // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 6. С. 804.
9. Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Добровольский Ю.А., Фролова Л.А., Волохов В.М. Наночастицы платины на поверхности допированного сурьмой диоксида олова: квантово-химическое моделирование // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 12. С. 1616.
10. Каюмов Р.Р., Сангинов Е.А., Золотухина Е.В., Герасимова Е.В., Букун Н.Г., Укше А.Е., Добровольский Ю.А. "Самоувлажняемые" нанокompозитные мембраны NAFION/PT для низкотемпературных твердополимерных топливных элементов // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2013. № 13 (135). С. 40-48.
11. Бельмесов А.А., Левченко А.В., Паланкоев Т.А., Леонова Л.С., Укше А.Е., Чикин А.И., Букун Н.Г. Электрохимические сенсоры на основе платинированного $Ti_{1-x}Ru_xO_2$ // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 8. С. 926.
12. Фролова Л.А., Леонова Л.С., Арсланова А.А., Добровольский Ю.А. Влияние оксида церия на активность платиновых катализаторов окисления водорода и CO // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 8. С. 915.
13. Зюбина Т.С., Зюбин А.С., Добровольский Ю.А., Волохов В.М. Взаимодействие молекулярного кислорода с кластером Pt <sub>19</sub> /SnO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> . DFT-расчет // Журнал неорганической химии, 2013, том 58, № 3, с. 360-369.
14. Frolova L., Lyskov N., Dobrovolsky Yu. Nanostructured Pt/SnO <sub>2</sub> -SbO <sub>x</sub> -RuO <sub>2</sub> electrocatalysts for direct alcohol fuel cells // Solid State Ionics, 2012, v. 225, p. 92-98.
15. Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Добровольский Ю.А., Волохов В.М. Взаимодействие кислорода с поверхностью платины: квантово-химическое моделирование // Журнал неорганической химии, 2012, том 57, № 8, с. 1165-1175.
16. Chernov S.V., Dobrovolsky Yu A., Istomin, Ya S., Antipov E.V., Grins J., Svensson, Tarakina N.V., Abakumov A.M., Van G.Tendeloo, Eriksson S.G., Rahman S.M. Sr <sub>2</sub> GaScO <sub>5</sub> , Sr <sub>10</sub> Ga <sub>6</sub> Sc <sub>4</sub> O <sub>25</sub> , and SrGa <sub>0.75</sub> Sc <sub>0.25</sub> O <sub>2.5</sub> : a Play in the Octahedra to Tetrahedra Ratio in Oxygen-Deficient Perovskites // Inorganic Chemistry, 2012, v. 51, p. 1094-1103.
17. Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Добровольский Ю.А., Волохов В.М. Поведение молекулярного водорода на поверхности кристаллической платины: квантово-химическое моделирование // Журнал неорганической химии, 2012, том 57, № 11, с. 1552-1561.
18. Фролова Л.А., Добровольский Ю.А. Платиновые электрокатализаторы на основе оксидных носителей для водородных и метанольных топливных элементов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2011. № 6. С. 1076.
19. Фролова Л.А., Добровольский Ю.А., Букун Н.Г. Электрокатализаторы на основе платинированных оксидов олова для водородных и спиртовых топливных элементов // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 6. С. 745-756.
20. Ткачева Н.С., Надхина С.Е., Левченко А.В., Леонова Л.С., Укше А.Е. Влияние температуры отжига SnO <sub>2</sub> /Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> рабочего электрода на чувствительность сенсоров CO <sub>2</sub> // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2011. № 11. С. 16-20.
21. Герасимова Е.В., Букун Н.Г., Добровольский Ю.А. Электрокаталитические свойства катализаторов на основе углеродных нановолокон с различным содержанием платины // Известия Академии наук. Серия химическая. 2011. № 6. С. 1021.
22. Цзинь Чжао, Укше А.Е., Леонова Л.С., Добровольский Ю.А. Наноструктурные катализаторы на основе платинированных гетерополисоединений для низкотемпературных водородно-воздушных топливных элементов // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 5. С. 634-644.

23. Зюбина Т.С., Зюбин А.С., Добровольский Ю.А., Волохов В.М., Бажанова З.Г. Квантово-химическое моделирование диссоциативной адсорбции молекулярного водорода на поверхность диоксида олова // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. № 9. С. 1475-1483.
24. Зюбина Т.С., Зюбин А.С., Добровольский Ю.А., Волохов В.М., Арсатов А.В., Бажанова З.Г. Диссоциативная адсорбция молекулярного водорода на кластерах платины Pt <sub>6</sub> и Pt <sub>19</sub> , расположенных на поверхности диоксида олова: квантово-химическое моделирование // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1658-1668.
25. Букун Н.Г., Укше А.Е. Импеданс твердоэлектролитных систем (обзор) // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 1. С. 13-27.
26. Леонова Л.С., Левченко А.В., Москвина Е.И., Ткачева Н.С., Алешина Т.Н., Надхина С.Е., Колесникова А.М., Добровольский Ю.А., Букун Н.Г. Вольфрамые оксидные бронзы с тяжелыми щелочными металлами // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 5. С. 629-636.
27. Арсатов А.В., Леонова Л.С., Укше А.Е., Левченко А.В., Добровольский Ю.А. Платинированные гидратированные оксиды олова-индия в низкотемпературных резистивных сенсорах водорода // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 8. С. 51-57.
28. Укше А.Е., Арсатов А.В., Добровольский Ю.А. Резистивный отклик гидратированного оксида олова на водород при активизировании УФ-излучением // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 11. С. 20-33.
29. Укше А.Е., Леонова Л.С., Левченко А.В., Фролова Л.А., Добровольский Ю.А. Влияние возбуждения УФ-излучением на селективность потенциометрических газовых сенсоров // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 11. С. 34-37.
30. Grigorieva A.V., Goodilin E.A., Tarasov A.B., Tretyakov Y.D., Derlyukova L.E., Anufrieva T.A., Dobrovolskii Y.A. Titania nanotubes supported platinum catalyst in CO oxidation process // Applied Catalysis A: General. 2009. v. 362. p. 20-25.
31. Arsatov A.V., Leonova L.S., Ukshe A.E., Dobrovolsky Yu.A., Astafyev E.A. The phenomenon of hydrogen spillover in the system platinum-hydrous tin dioxide // Mendeleev Communications. 2009. v. 19. p. 1.

Ученый секретарь ИИХФ РАН  
доктор химических наук



Б.Л. Психа