

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Новиковой Юлии Вячеславовны «Физико-химические закономерности получения осадков и пленок на основе оксида цинка с использованием слабых оснований», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Представленная диссертационная работа посвящена изучению условий формирования и синтезу осадков и пленок на основе оксида цинка методом гомогенного химического осаждения из водных растворов с использованием слабых оснований.

Актуальность работы определяют выбранные для исследования тонкие пленки оксида цинка, которые, благодаря своим физическим свойствам, являются широко востребованными материалами и находят применение при производстве различных оптоэлектронных устройств и газовых сенсоров. Развитие физической химии полупроводниковых материалов невозможно без изучения методик их получения. Значительные перспективы открывают методы осаждения гидроксидов и оксидов из водной среды, что позволяет упростить процесс, снизить материальные и энергетические затраты, а использование слабых оснований дает возможность гибкого управления составом, структурой и свойствами получаемых материалов. Использованные при выполнении диссертационной работы теоретические и экспериментальные подходы физической химии позволили диссертанту разработать методику синтеза чистого ZnO и легированного алюминием в виде тонкопленочных покрытий и нанодисперсных порошков.

Анализ основных положений работы

Диссертационная работа Новиковой Ю.В. состоит из введения, пяти глав с выводами, заключения и библиографического списка, включающего 224 наименования цитируемой литературы. Работа изложена на 173 страницах, содержит 64 рисунка и 6 таблиц.

Во введении сформулированы и обоснованы цели и задачи исследования, показаны актуальность темы диссертации, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, достоверность экспериментально полученных результатов и положения, выносимые на защиту. Указан личный вклад автора,

приведены сведения об апробации работы и достаточно ясно описана структура диссертации.

В первой главе проведен детальный аналитический обзор научных публикаций о физико-химических свойствах и применении оксида цинка как функционального материала высокой потребительской значимости. Сделан критический анализ существующих методов получения тонкопленочных покрытий и порошков оксида цинка, находящих применение в оптоэлектронике и производстве газочувствительных элементов. Выполнен обзор публикаций по физико-химическим свойствам осадителей, используемых при гомогенном осаждении в водных растворах, в частности, тиомочевины, диметилформамида и гидразингидрата, рассмотрена их способность к комплексообразованию и гидролизу. Показано, что в современной литературе отсутствует научная база для развития метода гомогенного осаждения, подбор компонентов раствора и условий осаждения ведется эмпирическим путем. Практически отсутствуют данные о влиянии используемых осадителей на структуру, состав и свойства осадков гидроксида и оксида цинка при их выделении из водных растворов. Мало освещен вопрос о механизме протекания химических реакций и влияния компонентов раствора на процесс формирования осадков. На основании проведенного анализа литературных данных диссертантом сформулировано основное направление исследования.

Проведенный обзор литературных источников, посвященных получению объемных и пленочных материалов на основе оксида цинка, в полной мере подтверждает актуальность проблемы и высокую практическую значимость предмета исследования.

Во второй главе дана характеристика использованных реактивов и материалов, описаны методика приготовления исходных растворов для получения объектов исследования и техника подготовки подложек для осаждения покрытий. Представлен арсенал современного научно-исследовательского оборудования, использованного для исследования состава, структуры и свойств полученных пленок и осадков. Имеющейся в распоряжении диссертанта экспериментальной базы вполне достаточно для успешного решения поставленных задач.

В третьей главе приведены результаты расчета граничных условий осаждения гидроксидов цинка и алюминия. Рассчитаны ионные равновесия в

системе $Zn(Al)^{n+} - H_2O$ – осадитель. Оценены параметры совместного осаждения гидроксидов цинка и алюминия из гомогенного раствора. На основании данных анализа ионных равновесий в системе $M^{n+}-R-H_2O$ разработана методика оценки возможности образования твердой фазы и влияния органического основания на процесс ее осаждения.

Полученные данные позволили определить условия индивидуального и совместного осаждения гидроксидов цинка и алюминия, теоретически обосновать выбор наиболее эффективного осадителя.

В четвертой главе представлены результаты исследования кинетики процессов осаждения гидроксидов цинка и алюминия с помощью ДМФА и этилацетата. Установлены общие закономерности кинетики осаждения индивидуальных и смешанных гидроксидов. Наибольшее внимание было уделено исследованию кинетики осаждения гидроксида цинка, для которого были получены кинетические кривые осаждения в зависимости от температуры, концентрации осадителя и щелочи. Результаты кинетических исследований имеют большое значение для моделирования процессов формирования пленочных покрытий на инертных подложках при совместном осаждении гидроксидов цинка и алюминия из водных растворов.

В пятой главе приведены результаты систематических исследований фазового состава, структуры, морфологии и физико-химических свойств пленок и объемных осадков, как чистого оксида цинка, так и легированного алюминием. Установлено, что на механические, микроструктурные, оптические, электрические и сенсорные свойства синтезированных пленок большое влияние оказывают температура и режим синтеза, природа и количество осадителя. На основании данных кондуктометрии и импедансной спектроскопии показано, что пленки оксида цинка, полученные осаждением из щелочного раствора, могут быть использованы в качестве токопроводящих сенсорных покрытий.

Значимость полученных результатов

На основании результатов проведенных исследований предложена расчетная методика, позволяющая целенаправленно подбирать осадитель для получения материалов (в виде объемных осадков и пленок) с требуемым набором физических свойств. Установлено влияние условий синтеза и природы

используемых осадителей на состав и морфологию синтезируемых осадков и пленок на основе оксида цинка. Найдены условия химического осаждения ZnO из водных растворов в виде тонкопленочных покрытий и последующей, необходимой для их стабилизации термообработки.

Методом химического осаждения из водных растворов с последующей термообработкой изготовлены экспериментальные образцы тонкопленочных покрытий оксида цинка, имеющих реальную перспективу использования в качестве материалов пленочных газовых сенсоров.

Научная новизна и достоверность результатов

Принципиальная **научная новизна** работы заключается в том, что диссертантом впервые определены условия осаждения гидроксидов цинка и алюминия с использованием слабых органических оснований, а также найдена область их совместного осаждения. На основании данных анализа ионных равновесий в системах катион цинка (алюминия) – слабое основание – вода предложены научные подходы к подбору необходимого осадителя, использование которого позволяет реализовать принципы направленного синтеза материала с необходимым набором функциональных свойств. Впервые изучены кинетические закономерности зарождения и роста частиц гидроксидов цинка и алюминия при их раздельном и совместном химическом осаждении из водных растворов с помощью ряда органических осадителей, относящихся к классам амидов и сложных эфиров. При этом показано, что на процесс зародышеобразования твердой фазы в растворе большое влияние оказывают накапливающиеся в нем продукты гидролиза осадителя.

Достоверность полученных результатов подтверждается их высокой воспроизводимостью, а также отсутствием противоречий законам физической, аналитической, неорганической и органической химии, использованием зарекомендовавших себя методов расчета равновесных состояний в растворе. Исследования состава, структуры и свойств полученных материалов проводили в аттестованных лабораториях и исследовательских центрах с применением современного стандартизированного оборудования. Результаты хорошо проиллюстрированы графическими и табличными данными.

Основные результаты диссертации опубликованы в 18 научных трудах, подготовленных автором единолично и в соавторстве с коллегами, в том числе, 3 статьи опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК. Данные работы полно и адекватно отражают сущность выполненных исследований и разработок. Материал диссертации изложен ясно и четко, грамотным научным языком, достаточно иллюстрирован и аккуратно оформлен.

Существенных недостатков в работе не обнаружено, тем не менее, при ознакомлении с материалом диссертации и автореферата возникли следующие **вопросы и замечания:**

1. На мой взгляд, в автореферате и во введении диссертации не достаточно четко сформулирована актуальность проблемы, отсутствует ясная мотивация необходимости исследования алюминий содержащих материалов.
2. Учитывалась ли возможность образования сульфидных и оксидно-сульфидных фаз при использовании тиомочевины в качестве осадителя?
3. Не совсем правильно говорить о структуре синтезированных осадков и пленок при наличии лишь данных РФА, для этого, по крайней мере, необходим расчет и анализ параметров решетки.
4. Метод ИК спектроскопии позволяет судить о наличии ОН-групп в различных формах. Для количественной оценки анализ ИК спектров осадков следовало бы проводить в сопоставлении с данными ТГА.
5. Какой метод был использован для определения оптической ширины запрещенной зоны?

Указанные замечания не имеют принципиального значения и не снижают общее положительное впечатление.

Заключение. Диссертация Ю. В. Новиковой является законченным исследовательским трудом, выполненным на высоком научном уровне. Полученные результаты обладают научной новизной и достоверностью, вносят вклад в расширение физико-химических представлений о процессах гомогенного осаждения оксида и гидроксида цинка из водных растворов с использованием органических осадителей, личный вклад автора в данное научное исследование не вызывает сомнения.

По поставленным задачам, полученным результатам и в целом содержанию диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 – Физическая химия. По формуле специальности в работе изучены «строение вещества», «количественные соотношения между химическим составом, структурой вещества и его свойствами», областью исследования являются «межмолекулярные и межчастичные взаимодействия» (п.4); «механизмы сложных химических процессов, кристаллизация» (п.7); «связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции (п.10)». Автореферат и публикации автора полностью соответствуют содержанию диссертации.

Считаю, что диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г № 842, а ее автор Новикова Юлия Вячеславовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04- физическая химия.

Старший научный сотрудник,
Главный научный сотрудник лаборатории
неорганического синтеза Института химии
твердого тела УрО РАН,
доктор химических наук
620990, г. Екатеринбург,
ул. Первомайская, 91;
Тел.: 8 953 05 08 325
E-mail: kras@ihim.ura.ru

Красильников Владимир Николаевич

Подпись В.Н. Красильникова заверяю:

Ученый секретарь Института
химии твердого тела УрО РАН,
д.х.н.

Денисова Татьяна Александровна

« 19 » ноябрь 2015 г.

