

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Вохминцева Кирилла Владимировича «Закономерности формирования наносистем на основе ZnO и Bi_2O_3 и их физико-химические свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.16.08-Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология).

Разработка химических подходов к формированию сложных оксидных соединений имеет важное значение в области материалов электронной техники и катализа. Оксиды металлов представляют широкий ряд элементной базы микроэлектроники, включая как электротехнические, так и конструкционные материалы. Не менее обширным является их использование и в катализе. В этом направлении работают многие школы мира. Среди многообразия методов направленного получения сложных металлооксидных систем химические методы, базирующиеся на доступных предшественниках, такие как золь-гель синтеза, “electroless deposition” являются наиболее экономичными и имеют перспективу быстрой реализации. Большое внимание уделяется разработкам композитов, на основе оксидов цинка и висмута, допированных оксидами переходных металлов с целью получения полупроводниковых и фотоактивных материалов.

В этой связи диссертационная работа Вохминцева Кирилла Владимировича, посвященная разработке направленных методов получения и изучению строения и физико-химических свойств наноструктурированных композитов на основе оксидов цинка и висмута, являющихся базовыми при создании материалов для микроэлектронной техники, в том числе, фотоактивных, является актуальной и практически значимой.

Основной текст диссертации Вохминцева К.В. изложен на 155 стр. и состоит из введения, 3-х глав, включающих обзор научной и технической литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 169 наименований.

В обзоре литературы автором рассмотрен обширный материал, включающий методы получения и области применения систем на основе легированных оксидов цинка и висмута, особое внимание уделено фотоактивности и полупроводниковым микроконтактам, а также возможным методам синтеза многокомпонентных металлооксидов. Результатом рассмотрения является выбор золь-гель метода с использованием структурообразующих систем. Автором поставлена задача изучения совместного влияния ряда аминов и ацетилацетона как темплатных систем, позволяющих стабилизировать предшественник металлооксидов и останавливать рост частиц на стадии формирования золя. Автором также исследовано влияние природы предшественников, в качестве которых используются легкодоступные неорганические соли металлов и ацетат цинка.

Логика работы основана на определении оптимальных условий формирования оксидов цинка и висмута, как матричных систем. Изучено влияние природы предшественников и структурообразующих добавок на размерный фактор формируемых частиц оксида. Установлено, что при совместном использовании гексаметилентетрамина и ацетилацетона увеличение содержания последнего в реакционной массе способствует повышению дисперсности частиц оксида. При использовании в качестве предшественника нитрата цинка достигнут средний размер частиц 24 нм. В случае высокодисперсного оксида висмута повышение концентрации гексаметилентетрамина и ацетилацетона приводит к повышению чистоты фазы α - Bi_2O_3 , при этом средний размер кристаллитов достигает 113 нм. Независимо автором изучено формирование в ходе золь-гель синтеза достаточно большого ряда оксидов, включая оксиды сложного состава, которые планируется использовать в качестве модификаторов оксидов цинка и висмута. На основании анализа полученных результатов автор переходит к синтезу многокомпонентных систем. Собственно говоря, в этой части работы автор проводит нанесение на оксид цинка оксидов металлов и получение целого ряда композитов. Следует отметить очень широкий спектр физико-

химических методов изучения структуры, морфологии, пористости и способности к поглощению света. Каждый проведенный синтез сопровождается исследованием структуры методами рентгеновской дифракции и ПЭМ. Эффект взаимодействия модифицирующих добавок с матрицей изучен методами Фурье-ИК-спектроскопии отражения и КРС-спектроскопии. Установлено влияние условий синтеза на конфигурацию формируемых на поверхности наночастиц ZnO частиц оксидов. На основании данных Фурье-ИК-спектроскопии обнаружено смещение полос отражения валентных колебаний связей металл-кислород, указывающие на взаимодействие между фазами. На основании данных рентгеновской дифракции автором установлены эффекты формирования твердых растворов сложных оксидов, сформированных на поверхности оксида цинка. Особое значение имеют результаты, полученные методом УФ- и КРС-спектроскопии. На основании этих данных установлен факт изменения ширины запрещенной зоны, как в сторону увеличения, так и уменьшения в зависимости от размерного фактора, а также от комбинации химического и фазового состава. Особенно этот эффект заметен при допировании оксида цинка оксидом висмута. В области изучения физико-химических свойств полученных композитов проведена огромная работа на высоком научном уровне. Следует также отметить высокий научный потенциал полученных результатов, который можно оценить как научное поле для развития работы в области направленного получения перспективных материалов микроэлектроники.

Столь большая поисковая экспериментальная работа, затрагивающая различные области применения наноструктурированных композитов, конечно же не лишена недостатков, среди которых следует отметить следующие:

- В работе есть опечатки и механически внесенный повтор текста (стр. 14).

- После анализа литературы по изучаемому вопросу не сформулирована конкретная цель работы, которой посвящена диссертация.
- Терминология в тексте слишком вольная, иногда переходящая в жаргон: например, «дефекты запрещенной зоны» вместо «примесные уровни»; без предварительного объяснения выстреливает «получен 2D-интерфейс», «... структуру, состоящую из запрещенных зон» (стр. 46), вместо «предшественник» используется выражение «исходное производное цинка» и т.п.; относительно термина «декорирование», который допустим при рассмотрении микрофотографий, полученных с помощью ПЭМ, он используется и в поставленных задачах работы.
- Неверная трактовка закона Вегарда, согласно которого при допировании системы другими элементами не только наблюдается смещение межплоскостных расстояний на дифрактограмме, как трактует автор, но зависимость этого смещения носит линейный характер от концентрации введенного допанта.
- Параметр микроискажений, получаемый из уравнения, описывающего физическое уширения рефлекса ($\Delta a/a$, где a - параметр структуры) является величиной безразмерной, а не в процентах; если автор решил перевести эту величину в проценты, то нужно об этом указать в экспериментальной части; в экспериментальной части указано, что обработка рентгеновских рефлексов была проведена по методу Ритвельда. Почему же тогда не представлены зависимости распределения частиц по размерам? Если же анализ проводился с целью деконволюции фаз, то следовало это отразить в тексте.

Указанные замечания следует учесть, но они не влияют на основные результаты и научный уровень проведенной работы.

В целом проведена большая работа в области разработки синтеза важных композитов и изучения их структуры и физико-химических свойств с использованием современных и передовых методов. Комплекс использованных методов впечатляет. Полученные результаты имеют большое научное и практическое значение для разработки материалов

микроэлектронной техники, а автор представляется сформировавшимся ученым, способным самостоятельно ставить и решать важные научные задачи в области наноразмерных материалов.

На основании выше изложенного можно заключить, что диссертационная работа «Закономерности формирования наносистем на основе ZnO и V_2O_5 и их физико-химические свойства» является законченным исследованием, по новизне, актуальности полученных результатов и практической значимости отвечает всем требованиям "Положения о порядке присуждения ученых степеней" (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842) и паспорту специальности 05.16.08 - Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология), а ее автор Вохминцев Кирилл Владимирович заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук.

Автореферат полностью отвечает содержанию диссертации.

Зав. лабораторией Каталитических нанотехнологий ИНХС РАН, д.х.н. профессор



М.В. Цодиков

Подпись заведующего лабораторией Каталитических нанотехнологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук д.х.н., профессора Цодикова Марка Вениаминовича заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН
к.х.н.



И.С. Калашникова

Цодиков Марк Вениаминович 8-495-258-53-13; E-mail: tsodikov@ips.ac.ru
119991, Москва, Ленинский проспект, 29. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН