

На правах рукописи

Чижов Артём Сергеевич

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ
И КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe для ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Специальность 02.00.21 — химия твёрдого тела

АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Научный руководитель
д.х.н., профессор Румянцева М.Н.

Москва — 2016

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор
Румянцева Марина Николаевна

Официальные оппоненты

Ремпель Андрей Андреевич
доктор физико-математических наук,
член-корреспондент РАН, профессор,
Институт химии твёрдого тела
Уральского отделения
Российской академии наук,
заведующий лабораторией
нестехиометрических соединений

Добровольский Юрий Анатольевич
доктор химических наук, профессор,
Институт проблем химической физики
Российской академии наук,
заведующий лабораторией
ионики твёрдого тела

Ведущая организация

Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет
«ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина)

Защита состоится «__» февраля 2017 года в __:00 на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991 Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 73 (Лабораторный корпус В), Факультет наук о материалах, аудитория 235.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Фундаментальной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (119234, Москва, ГСП-1, Ломоносовский проспект, д. 27) и на сайте Факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова (<http://www.fnm.msu.ru/>).

Автореферат разослан «__» декабря 2016 года

Учёный секретарь

Диссертационного совета Д 501.002.05

кандидат химических наук

Ерёмина Е.А.

1. Общая характеристика работы

Актуальность работы Обнаружение низких концентраций (на уровне миллионных объёмных долей) токсичных газов и паров в воздухе является одной из насущных задач мониторинга окружающей среды. Соответствующая чувствительность может быть достигнута, например, при анализе газовой пробы на современных масс-спектрометрах. Однако реальные задачи требуют, чтобы приборы для выявления токсичных газов в атмосфере удовлетворяли, по меньшей мере, следующим условиям: невысокая стоимость и простота конструкции, позволяющая массовое тиражирование; малая масса, для возможности лёгкого перемещения; невысокое энергопотребление, делающее возможным долгую работу от автономных источников энергии; экспрессность, позволяющая производить измерения с достаточной быстротой. Ясно, что такие дорогие и сложные приборы как масс-спектрометры с такими требованиями не совместимы. Поэтому много усилий направлено на создание портативных газоанализаторов. Большое распространение получили газоанализаторы, в которых чувствительным элементом является сенсор резистивного типа. Основу такого сенсора составляет слой полупроводникового оксида металла, изменяющий своё электрическое сопротивление в зависимости от состава атмосферы. Однако на пути к созданию миниатюрных автономных газоанализаторов на основе сенсоров резистивного типа стоит проблема, связанная с высоким энергопотреблением, поскольку в процессе детектирования газов необходимо поддерживать температуру чувствительного оксидного слоя на уровне нескольких сотен градусов Цельсия. К тому же электрический нагревательный элемент сенсора несёт потенциальную взрыво- и пожароопасность.

Одним из возможных способов, позволяющих избежать использование нагрева чувствительного слоя сенсора является замена теплового воздействия маломощным световым облучением [1]. К настоящему моменту в литературе накоплено большое количество сведений о применении такого подхода, причём в качестве подсветки используются в основном источники УФ излучения. Согласно опубликованным работам, воздействие УФ излучения на чувствительный металлоксидный слой позволяет активировать процессы детектирования газов и снизить рабочую температуру вплоть до комнатной. Несмотря на большое число накопленного фактического материала, в данном направлении ещё не до конца выработан общий подход к описанию и объяснению процессов активации сенсорной чувствительности с помощью света.

В настоящей работе исследован новый тип материалов, обладающих газовой чувствительностью при комнатной температуре в условиях облучения светом видимого диапазона. Материалы представляют собой нанокomпозиты на основе нанокристаллических оксидах металлов, на поверхности которых иммобилизованы полупроводниковые квантовые точки. При поглощении фотонов с энергией, существенно меньшей ширины запрещенной зоны оксида металла, в таких материалах происходят процессы генерации неравновесных носителей заряда и их переноса

между квантовыми точками и оксидной матрицей. Роль источника неравновесных носителей заряда выполняют квантовые точки, которые поглощают свет, переходят в возбуждённое состояние и инжектируют фотовозбуждённые носители заряда в оксидную матрицу. Фотовозбуждение квантовых точек может быть вызвано квантами света, энергия которых соответствует видимому участку оптического спектра. Таким образом, квантовые точки выступают в качестве сенсibilизатора, т. е. обеспечивают фоточувствительность материала в том диапазоне длин волн, где сама оксидная матрица не поглощает излучение. В свете вышесказанного, крайне интересным представляется исследование сенсорных свойств таких сенсibilизированных материалов. Неравновесные фотогенерированные носители заряда в данных системах являются потенциальными участниками многих процессов, которые могут быть ответственны за формирование сенсорного сигнала. К моменту выполнения работы в литературе отсутствовали данные о подобных исследованиях.

Целью настоящей работы является выявление основных закономерностей во взаимодействии нанокристаллических оксидов металлов, сенсibilизированных квантовыми точками, с газовой фазой при комнатной температуре в условиях облучения светом видимого диапазона.

Для достижения поставленной цели в работе решали следующие **задачи**:

1. Определение условий получения нанокompозитных материалов на основе нанокристаллических ZnO , SnO_2 и In_2O_3 , сенсibilизированных к видимому участку спектра квантовыми точками $CdSe$.
2. Определение состава и структуры синтезированных материалов и распределения в них компонентов.
3. Определение влияния квантовых точек $CdSe$ на фотопроводимость и оптические свойства широкозонных оксидов металлов.
4. Определение влияния квантовых точек $CdSe$ на взаимодействие широкозонных оксидов металлов с газовой фазой при активации видимым светом, установление взаимосвязи между сенсорными свойствами и физико-химическими характеристиками материалов.

Объектами исследования являются порошки и толстые плёнки нанокристаллических оксидов ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , а также нанокompозитов на основе указанных оксидов и квантовых точек (КТ или QD, Quantum dots) $CdSe$.

Научная новизна В работе впервые синтезированы нанокompозитные сенсорные материалы на основе нанокристаллических ZnO , SnO_2 , In_2O_3 и квантовых точек $CdSe$. Проведено систематическое исследование взаимосвязи между условиями синтеза,

составом, фотоэлектрическими и газочувствительными свойствами нанокompозитов. Для нанокompозитов на основе In_2O_3 и ZnO впервые продемонстрирована корреляция между спектральной зависимостью фотопроводимости и оптического поглощения. Впервые показано, что нанокompозиты $\text{MO}_x/\text{QD}_-\text{CdSe}$ могут быть использованы для детектирования NO_2 в воздухе на уровне ПДК, при комнатной температуре и подсветке маломощным источником видимого излучения. Предложена модель формирования сенсорного сигнала, основанная на представлениях о взаимодействии фотовозбуждённых носителей заряда с хемосорбированными молекулами газов на поверхности оксидной матрицы.

Практическая значимость работы Создан лабораторный прототип газового сенсора, позволяющий детектировать NO_2 в воздухе на уровне ПДК при комнатной температуре и подсветке маломощным светодиодом видимого излучения ($\lambda_{\text{max}} = 530$ нм). Потребление мощности светодиодом составило 1 мВт.

Достоверность результатов При определении состава, структуры и свойств материалов использован комплекс взаимодополняющих методов. Достоверность информации о величине сенсорного сигнала подтверждена многократными воспроизводимыми измерениями, проведёнными с использованием аттестованных газовых смесей. Исследования газочувствительных свойств каждого из нанокompозитов проводили не менее чем на 10–20 различных сенсорах.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Методика воспроизводимого синтеза нанокompозитных сенсорных материалов на основе нанокристаллических ZnO , SnO_2 , In_2O_3 и квантовых точек CdSe .
2. Результаты комплексного исследования влияния квантовых точек CdSe на фотопроводимость нанокompозитов $\text{MO}_x/\text{QD}_-\text{CdSe}$, $\text{MO}_x = \text{ZnO}$, SnO_2 , In_2O_3 .
3. Результаты комплексного исследования влияния квантовых точек CdSe на сенсорные свойства нанокompозитов $\text{MO}_x/\text{QD}_-\text{CdSe}$, $\text{MO}_x = \text{ZnO}$, SnO_2 , In_2O_3 к NO_2 при комнатной температуре и подсветке.
4. Модель формирования сенсорного отклика нанокompозитов $\text{MO}_x/\text{QD}_-\text{CdSe}$ ($\text{MO}_x = \text{ZnO}$, SnO_2 , In_2O_3) по отношению к NO_2 в воздухе, при комнатной температуре и подсветке.

Личный вклад автора В основу диссертации положены результаты исследований, проведённых непосредственно автором в период 2012—2015 гг в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Автором проведён критический анализ литературных

данных, а также синтезированы все исследованные в настоящей работе образцы. Лично автором выполнено определение удельной площади поверхности порошков нанокристаллических оксидов; проведено исследование оптических свойств образцов в видимом и ИК диапазонах; определён состав нанокompозитов методом рентгенофлуоресцентного анализа; исследована стационарная фотопроводимость образцов и кинетика релаксации фотопроводимости; исследованы газочувствительные свойства образцов. Ряд инструментальных исследований выполнен при участии к. ф.-м. н. Дроздова К. А. (спектральная зависимость фотопроводимости нанокompозитов), к. х. н. Абакумова А.М. (электронная микроскопия), к. х. н. Филатовой Д. Г. (определение состава нанокompозитов методом ICP-MS), к. х. н. Козловского В. Ф. (рентгеновская дифракция), к. х. н. Шаталовой Т. Б. (термический анализ). В большинстве случаев автор лично проводил подготовку образцов к измерениям, а также самостоятельно анализировал и интерпретировал полученные данные.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ 12-03-00524а, 15-03-03026а; ГК № 11.519.11.6047 («Создание фото и газочувствительных нанокompозитов на основе нанокристаллических полупроводниковых оксидов, сенсibilизированных квантовыми точками А2В6»), совместного проекта с LG Electronics («Разработка прототипов сенсоров газов для детектирования газов в воздухе при комнатной температуре (без нагревания)»).

Апробация работы Основные результаты работы были представлены на 9 конференциях: «СІМТЕС 2016 — 5th International Conference on Smart and multifunctional materials, structures and systems» (Италия, 2016); «9th Workshop on Semiconductor Gas Sensors», (Польша, 2015); «II Байкальский материаловедческий форум», (Россия, 2015); «4th GOSPEL Workshop on Gas sensors based on semiconducting metal oxides: basic understanding and applications», (Германия, 2015); «Ломоносов» (Москва, 2014–2015 г); II Всероссийская конференция «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Россия, 2014); IV конференция молодых учёных по общей и неорганической химии (ИОНХ РАН, Москва, 2014); «XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014)», (Москва, 2014); «СІМТЕС 2014 — 6th Forum on New Materials» (Италия, 2014).

Публикации Результаты работы изложены в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, а также тезисах 6 докладов на конференциях.

Объём и структура работы Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 140 страницах, содержит 89 рисунков, 7 таблиц, 121 ссылку на литературные источники.

2. Содержание работы

2.1. Введение

Во введении обоснована актуальность темы, поставлена цель, сформулирована научная новизна и практическая значимость исследования.

2.2. Литературный обзор

Литературный обзор состоит из трёх разделов. В первом разделе рассмотрены общие принципы функционирования полупроводниковых газовых сенсоров и перспективы применения фотоактивации для улучшения рабочих параметров газовых сенсоров. Второй раздел посвящён обзору основных физико-химических свойств выбранных в качестве объектов исследования оксидов — SnO_2 , In_2O_3 и ZnO . Рассматривается кристаллическая структура данных оксидов и возникающие в ней дефекты, оптические свойства, зонная структура. Существенное внимание уделено обзору данных по фотопроводимости выбранных оксидов и её зависимости от состава газовой фазы. В третьем разделе кратко изложены основные подходы к сенсбилизации полупроводников. Сделан акцент на сенсбилизации оксидов металлов полупроводниковыми квантовыми точками, и рассмотрены основные вопросы, касающиеся данной тематики: способы синтеза квантовых точек и сенсбилизированных материалов, а также модель фотоиндуцированного переноса носителей заряда в носители заряда в данных системах. Раздел завершается сведениями о влиянии квантовых точек на фотопроводимость широкозонных оксидов металлов.

2.3. Экспериментальная часть

2.3.1. Синтез нанокристаллических ZnO , SnO_2 , In_2O_3

Нанокристаллические оксиды металлов синтезировали методом осаждения из водных растворов соответствующих растворимых солей с использованием $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или NH_4HCO_3 .

Полученные из водного раствора осадки отделяли на центрифуге, промывали от примесей деионизованной водой, высушивали, и отжигали при 300°C на воздухе в течение 24 ч.

2.3.2. Синтез квантовых точек CdSe

Нанокристаллы CdSe получали методом высокотемпературного коллоидного синтеза в некоординирующем растворителе. В качестве источника кадмия использова-

ли олеат кадмия, в качестве источника селена — TOPSe (три-*n*-октилфосфинселенид в качестве стабилизатора — олеиновую кислоту.

Синтез проводили при 230°C в инертной атмосфере (Ar) в течение 35 с. Полученные нанокристаллы CdSe выделяли из реакционной смеси при добавлении ацетона и отделяли центрифугированием при 5000 об/мин.

Для получения зольей, устойчивых в водной среде, к золю нанокристаллов CdSe в гексане по каплям добавляли 1%-ный раствор 3-меркаптопропионовой кислоты (MPA) в ацетоне. Полученную смесь выдерживали в течение 2 ч при периодическом перемешивании, затем выпавшие в осадок нанокристаллы отделяли на центрифуге при 3000 об/мин, промывали этиловым спиртом и диспергировали в водном 0.05 %-ном растворе NaOH (pH=12) на ультразвуковой ванне. Перед использованием полученный золь снова подвергали центрифугированию при 3000 об/мин для отделения небольшого количества возникающего осадка.

2.3.3. Синтез нанокомпозитов MO_x/QD_CdSe (MO_x=ZnO, SnO₂, In₂O₃)

В настоящей работе исследовано шесть типов нанокомпозитов, синтезированных на основе трёх оксидных матриц (ZnO, SnO₂, In₂O₃) с использованием зольей нанокристаллов CdSe в полярной и неполярной фазах. Обозначение нанокомпозитов приведено в таблице 1.

Таблица 1 Обозначения синтезированных нанокомпозитов

Золь	Матрица		
	ZnO	SnO ₂	In ₂ O ₃
QD_CdSe(ole)	ZnO/QD_CdSe(ole)	SnO ₂ /QD_CdSe(ole)	In ₂ O ₃ /QD_CdSe(ole)
QD_CdSe(MPA)	ZnO/QD_CdSe(MPA)	SnO ₂ /QD_CdSe(MPA)	In ₂ O ₃ /QD_CdSe(MPA)

Для определения элементного состава, измерения оптических спектров и исследования методом электронной микроскопии нанокомпозиты готовили следующим образом: к навеске соответствующего оксида металла массой 0.05 г добавляли 5 мл золя нанокристаллов CdSe с их концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Полученную смесь выдерживали 24 ч при периодическом встряхивании, затем отделяли нанокомпозит от жидкости центрифугированием, промывали и высушивали при 50°C на воздухе.

Для исследования фотопроводимости и сенсорных свойств нанокомпозитов предварительно сформированную толстую проводящую плёнку соответствующего оксида металла погружали в золь CdSe на 24 ч, затем смывали избыток золя и высушивали при 50°C на воздухе. Толстые плёнки изготавливали следующим образом: навеску нанокристаллического оксида металла смешивали с α -терпениолом, растирали в ступке до пастообразного состояния и полученную смесь переносили на диэлектрическую подложку с платиновыми контактами, которая являлась частью измерительного чипа. Формирование проводящего слоя происходило при отжиге плёнки

на воздухе при 300°C в течение 24 ч. При данном методе синтеза нанокomпозитов содержание в них CdSe контролировали с помощью рентгенофлуоресцентного анализа, проводя измерения непосредственно на плёнках, нанесённых на измерительный чип. Отклонение массового содержания CdSe в плёнках от значений, полученных для порошков методом ICP-MS, составляло не более $\pm 10\%$.

2.3.4. Методы исследования

Состав и структура материалов Для определения состава и структуры материалов использовали методы рентгеновской дифракции; низкотемпературной адсорбции азота; темнопольной просвечивающей растровой электронной микроскопии, полученной в электронах с большими углами рассеяния; энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в режиме картирования; масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Для получения информации о гидратно-гидроксильном слое на поверхности оксидов металлов использовали термогравиметрический анализ, совмещённый с масс-спектрометрическим определением состава газообразных продуктов разложения пробы и спектроскопию поглощения в ИК диапазоне.

Фотопроводимость и оптические свойства материалов Кинетику нарастания и спада фотопроводимости изучали при возбуждении светодионом с $\lambda_{\max} = 530$ нм. Измерения проводили при комнатной температуре, в потоке сухого воздуха. Спектральную зависимость фотопроводимости исследовали в диапазоне 430–700 нм. Измерения проводили в атмосферном воздухе, при комнатной температуре. Спектры оптического поглощения зольей CdSe снимали в диапазоне 300–800 нм. Спектры поглощения нанокристаллических оксидов и нанокomпозитов на их основе снимали в режиме диффузного отражения в диапазоне 300–800 нм.

Сенсорные измерения Исследование сенсорных свойств материалов проводили методом *in situ* измерения их электропроводности двухконтактным способом. Для измерений использовали поверочные газовые смеси CO (130 ± 3 ppm) и NO₂ (20.4 ± 0.9 ppm), которые разбавляли сухим воздухом (влажность 1% при 25°C), полученным с помощью генератора чистого воздуха ГЧВ-1. Все сенсорные измерения проводили при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Для подсветки использовали светодиод зелёного свечения ($\lambda_{\max} = 530$ нм.).

Установка для сенсорных измерений состояла из следующих элементов: источника газов, блок управления газовыми потоками, установка для измерения сопротивления сенсоров, блок управления подсветкой и измерительная ячейка. Взаимосвязь этих элементов показана на рисунке 1.

Для исследования сенсорных свойств нанокomпозитов в режиме постоянной подсветки был изготовлен прототип сенсора, который состоял из измерительного чипа,

в верхней части которого был закреплён светодиод зелёного свечения ($\lambda_{\text{max}} = 530$ нм) (рисунок 2). Линза светодиода располагалась на расстоянии 1 мм от чувствительного слоя, что, в совокупности с малым углом рассеяния света (15° для использованной модели) позволяло сфокусировать излучение преимущественно на чувствительном слое, и, тем самым, максимально эффективно использовать световую энергию.

2.4. Результаты и обсуждение

2.4.1. Структура и микроструктура нанокристаллических оксидов

Методом рентгеновской дифракции показано, что в результате отжига были получены однофазные кристаллические образцы: ZnO со структурой вюрцита, SnO₂ со структурой рутила и In₂O₃ со структурой биксбиита. Размеры ОКР, вычисленные из уширения рефлексов, близки к размерам частиц, определённых методом ПЭМ. Используемые методики синтеза позволили получить индивидуальные оксиды металлов в высокодисперсном (нанокристаллическом) состоянии. Обращает на себя внимание, что, несмотря на сходные условия и методы получения, параметры микроструктуры образцов существенно различны (таблица 2).

Таблица 2 Параметры микроструктуры нанокристаллических оксидов металлов — средний размер ОКР d_{XRD} , средний размер кристаллитов из данных ПЭМ — d_{TEM} , удельная площадь поверхности $S_{\text{уд}}$, средний размер агрегатов в сферическом приближении d_{BET} .

Матрица	d_{XRD} , нм	d_{TEM} , нм	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	d_{BET} , нм
ZnO-300	15–20	10–15	20–22	50
SnO ₂ -300	3–4	3–5	80–100	9
In ₂ O ₃ -300	9–10	5–7	30–35	23

2.4.2. Структура и оптические свойства квантовых точек CdSe

Методом рентгеновской дифракции показано, что синтезированные нанокристаллы CdSe имеют кристаллическую структуру сфалерита. Размер ОКР, вычисленный из уширения рефлексов, составил 3 нм. На микрофотографиях, полученных методом ПЭМ, видно, что нанокристаллы имеют близкую к сферической форму и обладают достаточно узким распределением по размерам (2.8 ± 0.2 нм).

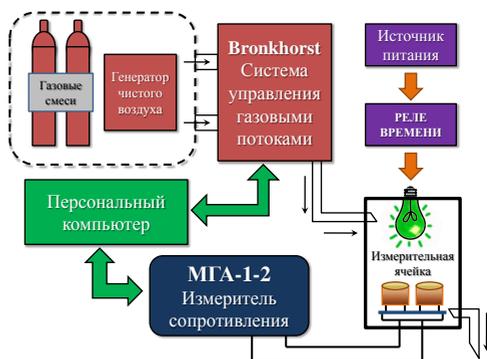
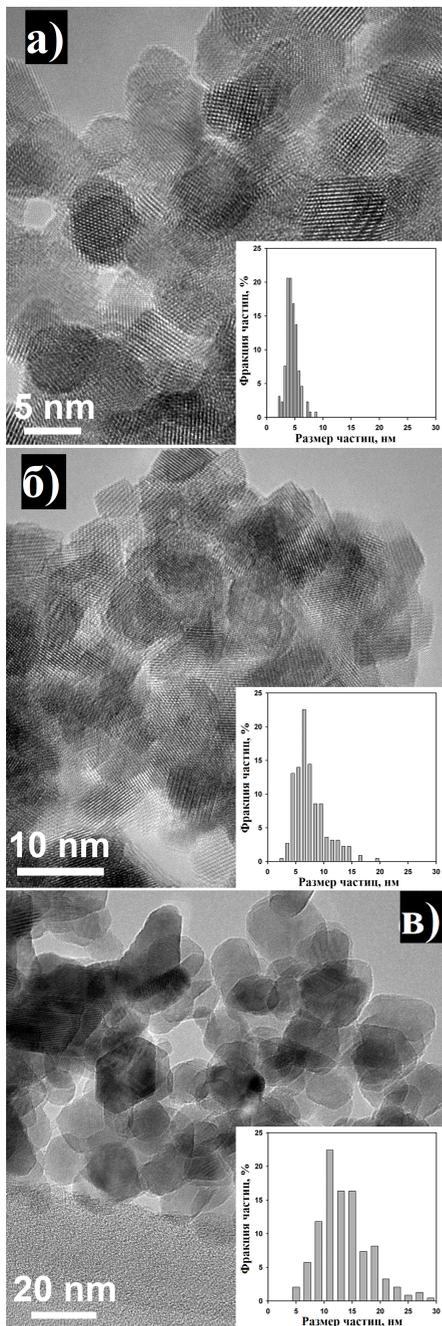


Рис. 1 Принципиальная схема установки для сенсорных измерений.



Рис. 2 Внешний вид прототипа газового сенсора

Рис. 3
 ← Микрофотографии зёрен нанокристаллических оксидов, полученные методом HAADF-STEM. а) — SnO_2 , б) — In_2O_3 , в) — ZnO

На рисунке 4 показаны спектры поглощения золей: (1) — КТ CdSe, стабилизированных олеиновой кислотой и диспергированных в гексане; (2) — КТ CdSe, стабилизированных МРА и диспергированных в щелочной водной среде. Спектры по форме очень близки и имеют вид, характерный для нанокристаллов сферической формы. На них отчетливо проявляется максимум поглощения, отвечающий переходу $1S(e) \rightarrow 1S_{3/2}(h)$ [2]. Положение максимума поглощения для образцов немного отличается: для квантовых точек, стабилизированных олеиновой кислотой $\lambda_{1S}=536$ нм, в то время как для квантовых точек, стабилизированных МРА, $\lambda_{1S}=540$ нм. Поскольку при замене стабилизатора на поверхности квантовой точки возникает электрический заряд, одной из возможных причин изменения энергии оптического перехода $1S(e) \rightarrow 1S_{3/2}(h)$ является квантово-размерный эффект Штарка [3], т. е. изменение энергии электронных уровней под воздействием внешнего электрического поля. Диаметр нанокристаллов, определённый из максимума поглощения (536 нм) по калибровке [4], составляет 2.8 нм. Из уширения первого экситонного максимума поглощения была также оценена дисперсия нанокристаллов по размерам. Среднеквадратичное отклонение диаметра нанокристаллов составило $\pm 15\%$.

2.4.3. Элементный состав нанокompозитов

Поскольку условия синтеза нанокompозитов (температура, концентрация квантовых точек CdSe в золе) не варьировали, полученные данные по элементному составу нанокompозитов отражают, в первую очередь, влияние природы взятых для синтеза компонентов на конечное содержание КТ CdSe в нанокompозитах. Из данных по содержанию элементов в нанокompозитах были вычислены следующие параметры: мольные отношения кадмия к селену; массовая доля CdSe; поверхностная концентрация КТ CdSe в нанокompозитах (таблица 3). Анализ показал, что большинство нанокompозитов содержит избыточное количество кадмия по отношению к селену. Этот избыток может быть вызван присутствием в золе непрореагировавшего прекурсора — олеата кадмия, который в процессе синтеза нанокompозитов также способен адсорбироваться на поверхности оксидов металлов. Поэтому дальнейшие расчёты содержания CdSe проводили на основе данных о содержании селена (который находится «в недостатке»). В данных по поверхностной концентрации КТ CdSe в нанокompозитах прослеживаются две основные тенденции. Во-первых, в ряду $\text{In}_2\text{O}_3\text{—ZnO—SnO}_2$ поверхностная концентрация квантовых точек убывает, причём немонотонно: для нанокompозита $\text{SnO}_2/\text{QD_CdSe(ole)}$ она практически на два порядка меньше, чем для $\text{ZnO}/\text{QD_CdSe(ole)}$ и $\text{In}_2\text{O}_3/\text{QD_CdSe(ole)}$. Такое поведение может быть следствием наличия на поверхности SnO_2 повышенного (по сравнению с остальными оксидами) количества гидроксильных групп, которые затрудняют смачивание его поверхности золей КТ CdSe в неполярной фазе (гексане). Данное предположение было подтверждено методами ИК спектроскопии и термического анализа, совмещённого

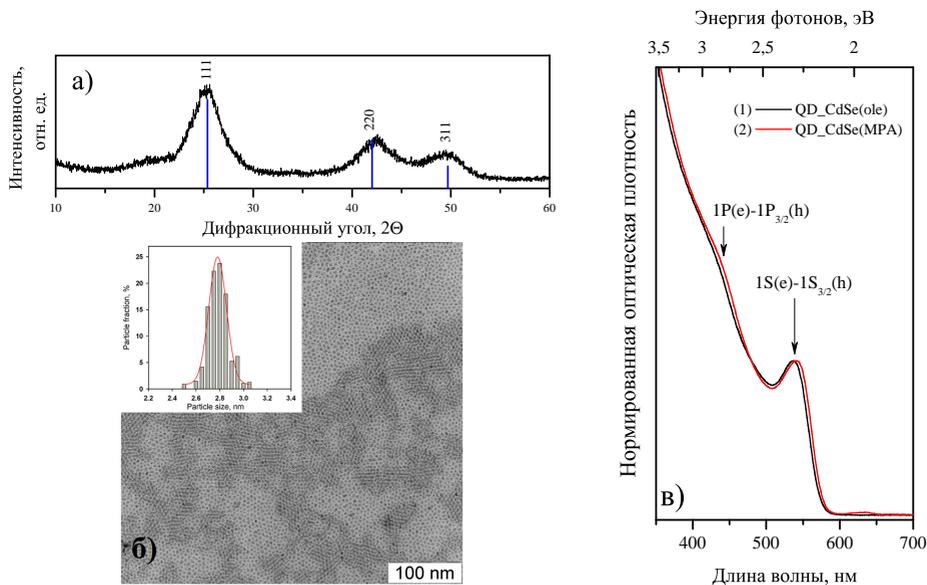


Рис. 4 а) — дифрактограмма КТ CdSe; б) — микрофотография КТ CdSe, полученная методом ПЭМ; в) — спектры поглощения КТ CdSe стабилизированных олеиновой кислотой (кривая 1) и МРА (кривая 2).

с масс-спектрометрической идентификацией газообразных продуктов разложения. Вторая тенденция заключается в том, что для одной и той же матрицы использование водного золя квантовых точек приводит к меньшему содержанию CdSe в нанокompозитах. Это находит объяснение, если учесть, что в щелочной водной среде ($\text{pH}=12$) поверхность частиц ZnO , SnO_2 и In_2O_3 также приобретает заряд, поскольку величины pH , соответствующие изоэлектрическим точкам выбранных оксидов металлов (9.6, 4.0 и 9.2 соответственно), меньше величины pH золя. Электростатическое отталкивание между отрицательно заряженной поверхностью частиц оксида металла и квантовыми точками, стабилизированными анионами МРА, может затруднять процесс адсорбции.

Таблица 3 Параметры синтезированных наноккомпозитов: $\nu_{Cd} : \nu_{Se}$ — мольные отношения кадмия к селену в наноккомпозитах; ω_{CdSe} — массовая доля CdSe в наноккомпозитах, %; Υ — поверхностная концентрация КТ CdSe в наноккомпозитах, m^{-2} .

Наноккомпозит	$\nu_{Cd} : \nu_{Se}$	$\omega_{CdSe}, \%$	Υ, m^{-2}
In ₂ O ₃ /QD_CdSe(ole)	1.74	16.7	8.5×10^{16}
In ₂ O ₃ /QD_CdSe(MPA)	1.00	8.5	3.9×10^{16}
ZnO/QD_CdSe(ole)	2.03	5.4	3.9×10^{16}
ZnO/QD_CdSe(MPA)	1.83	0.8	5.3×10^{15}
SnO ₂ /QD_CdSe(ole)	4.10	0.3	5.3×10^{14}
SnO ₂ /QD_CdSe(MPA)	10.5	0.05	1.0×10^{14}

2.4.4. Микроструктура наноккомпозитов

На микрофотографиях, полученных методом HAADF-STEM, удалось обнаружить отдельные квантовые точки на поверхности кристаллитов ZnO (рисунок 5). Это также подтверждается картами распределения элементов. В случае наноккомпозита In₂O₃/QD_CdSe(ole), на изображениях, полученных методом HAADF-STEM квантовые точки малозаметны и об их присутствии приходится судить по картам распределения элементов. На карте обнаруживаются участки размером 10–20 нм, в которых сосредоточены атомы селена (рисунок 6). Это указывает на агломерацию квантовых точек на поверхности In₂O₃, что согласуется с их общей концентрацией на поверхности In₂O₃.

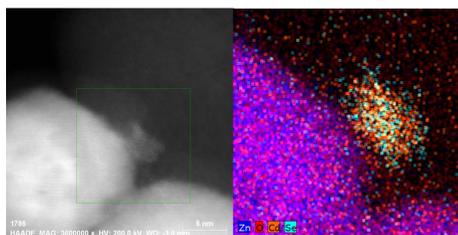


Рис. 5 Изображение наноккомпозита ZnO/QD_CdSe(ole), полученное методом HAADF-STEM, дополненное картой распределения элементов, полученной методом EDX.

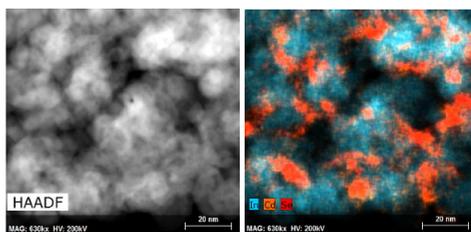


Рис. 6 Изображение наноккомпозита In₂O₃/QD_CdSe(ole), полученное методом HAADF-STEM и дополненное картой распределения элементов, полученной методом EDX.

2.4.5. Влияние квантовых точек CdSe на фотопроводимость оксидов металлов

Стационарная фотопроводимость Энергия квантов, излучаемых зелёным светодиодом, лежит в диапазоне 2.06–2.48 эВ, что меньше ширины запрещённой зоны в ZnO, SnO₂ и In₂O₃. Тем не менее, под действием данного источника излучения SnO₂ и In₂O₃ уже обнаруживают значительную фотопроводимость (рисунок 7). Наиболее вероятной причиной возникновения такой фотопроводимости, по нашему мнению, является фотоионизация дефектов, формирующих локальные энергетические уровни внутри запрещённой зоны, поскольку нанокристаллические оксиды являются высокодефектными материалами со значительной долей поверхностных атомов.

Фотопроводимость тех же образцов нанокристаллических оксидов ZnO, SnO₂ и In₂O₃, но уже после сенсibilизации квантовыми точками CdSe, также приведена на рисунке 7. В результате сенсibilизации прежде всего возрастает темновая проводимость матриц In₂O₃ и SnO₂. После сенсibilизации квантовыми точками CdSe fotocувствительность оксидов In₂O₃ и SnO₂ сохраняется, а ZnO также начинает проявлять фотопроводимость. Поскольку исходная матрица ZnO не проявляла fotocувствительность, следует предположить, что ответственными за возникновение fotocувствительности наноконкомпозита ZnO/QD_CdSe(ole) являются именно квантовые точки CdSe.

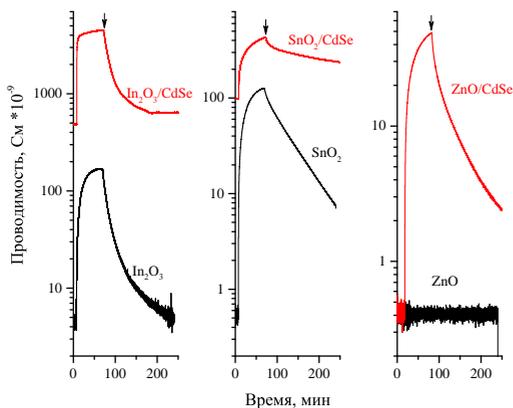


Рис. 7 Кривые нарастания (10–70 мин) и спада (70–240 мин) фотопроводимости нанокристаллических оксидов до и после сенсibilизации КТ CdSe при облучении светодиодом зелёного свечения ($\lambda_{max} = 530$ нм) и комнатной температуре.

Кривые спада фотопроводимости образцов характеризуются долгими временами релаксации и удовлетворительно аппроксимируются суммой двух убывающих экспонент:

$$\sigma(t) = A_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (1)$$

где $\tau_1 = 6 \div 10$ мин, а $\tau_2 = 33 \div 160$ мин. Экспоненциальный характер релаксации кривых фотопроводимости указывает на случай линейной рекомбинации, при котором скорость захвата неравновесных носителей заряда пропорциональна первой степени их концентрации. Сумму двух убывающих экспонент можно трактовать как наличие в образцах двух типов центров захвата, например, «быстрый» захват фотовозбуждённых носителей заряда происходит на дефектах внутри кристаллитов, «медленный» — на поверхностных дефектах или в результате рекомбинации электронов с фотовозбуждёнными дырками в квантовых точках.

Спектральная зависимость фотопроводимости В данной работе впервые продемонстрирован эффект сенсibilизации фотопроводимости нанокристаллических ZnO и In₂O₃ квантовыми точками CdSe, который заключается в возникновении фототока при облучении нанокомпозитов светом в полосе поглощения сенсibilизатора (КТ CdSe). Как в случае ZnO/QD_CdSe, так и в случае In₂O₃/QD_CdSe наблюдается корреляция между спектрами оптического поглощения нанокомпозитов и спектральной зависимостью их фотопроводимости (рисунок 8). Такая корреляция свидетельствует о причинно-следственной связи между процессами поглощения света и возникновением неравновесных носителей заряда в данных материалах. Для ZnO/QD_CdSe максимум фотопроводимости наблюдается при 540 нм, что практически совпадает с максимумом поглощения КТ CdSe, для In₂O₃/QD_CdSe максимум фотопроводимости сдвинут в сторону более коротких длин волн на ~10 нм экситонного максимума поглощения квантовых точек. Такой характер корреляции указывает на механизм сенсibilизации, который включает два этапа — фотовозбуждение электронов в КТ CdSe на более высокий по энергии уровень и их инжекцию в зону проводимости оксида металла.

2.4.6. Влияние квантовых точек CdSe на газовую чувствительность оксидов металлов

Взаимодействие с O₂ На рисунке 9 показано, как изменяется электропроводность образца ZnO/QD_CdSe(ole) в атмосфере с концентрацией кислорода 21 и 15%. На данном рисунке представлено два графика — один отражает изменение проводимости образца при подсветке зелёным светодиодом ($\lambda_{\max} = 530$ нм), второй — изменение проводимости этого же образца, но в темновых условиях. Видно, что в отсутствие подсветки изменение состава атмосферы также оказывает влияние на проводимость образца, однако величина этого изменения ($\Delta\sigma$) в примерно в 20–40 раз меньше, чем при облучении светом. Таким образом свет выступает в роли

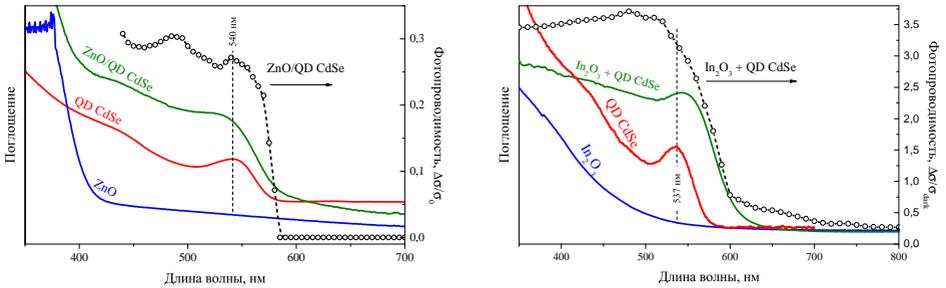


Рис. 8 Спектральная зависимость фотопроводимости образцов в сравнении со спектрами их оптического поглощения.

активатора, который усиливает чувствительность наноконкомпозита ZnO/QD_CdSe(ole) при комнатной температуре к изменению содержания кислорода в газовой фазе. Это достигается в результате того, что фотовозбуждённые КТ CdSe интенсифицируют процесс взаимодействия оксида цинка с молекулярным кислородом, причём влияние это затрагивает противоположные процессы: адсорбцию ($O_2 + e^- \longrightarrow O_2^-$), так и десорбцию ($O_2^- + h^+ \longrightarrow O_2$) [5].

Взаимодействие с NO₂ Поскольку фотопроводимость ZnO/QD_CdSe имеет явную зависимость от концентрации кислорода в газовой фазе, это наталкивает на мысль, что аналогичным образом на проводимость сенсора могут оказывать влияние другие газы-окислители, например NO₂. Чтобы проверить это предположение, а также выявить роль КТ CdSe в этом процессе, был проведён следующий эксперимент, состоящий из 5 этапов (рисунок 10).

- I Оба сенсора — ZnO и ZnO/QD_CdSe — находились в измерительной ячейке в потоке сухого воздуха и в отсутствие освещения. Их проводимость при этом имела определённое (постоянное) значение. В процессе измерений температура чувствительных слоёв была на уровне комнатной — 25°C.
- II Затем в поток воздуха, проходящего через ячейку, ввели NO₂ в концентрации 1 ppm. Проводимость обоих сенсоров при этом резко снизилась, что является типичным откликом полупроводниковых оксидов n-типа к газам-окислителям. Снижение проводимости является следствием хемосорбции диоксида азота, которая происходит с захватом электронов ($NO_2 + e^- \longrightarrow NO_2^-$), в результате чего снижается концентрация свободных носителей заряда в кристаллитах и возрастает высота потенциальных барьеров на границах кристаллических зёрен.

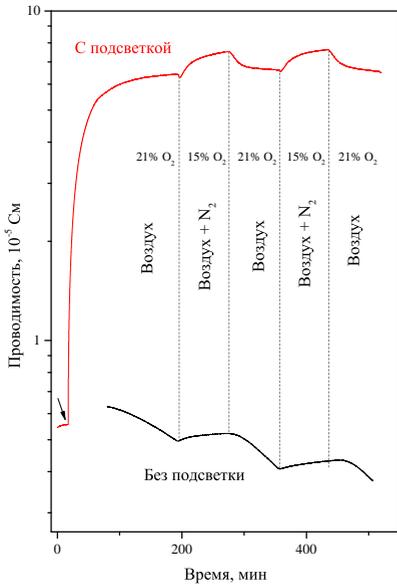


Рис. 9 Влияние подсветки на проводимость сенсора ZnO/QD_CdSe при различной концентрации кислорода в газовой фазе. Момент включения источника излучения показан черной стрелкой.

- III Поступление NO₂ в ячейку прекратили, и снова оставили образцы в потоке чистого воздуха. Видно, что даже при отсутствии в потоке NO₂ проводимость образцов практически не изменяется, что указывает на прочную связь хемосорбированных молекул NO₂ с поверхностью ZnO.
- IV Образцы облучили светом с помощью встроенного в ячейку светодиода ($\lambda = 530$ нм). При этом проводимость ZnO практически не изменилась, а проводимость ZnO/QD_CdSe возрасла примерно на 2 порядка.
- V При выключении источника излучения проводимость образца ZnO/QD_CdSe спадает и возвращается к изначальному значению, которое имел сенсор на этапе I. (показано штриховой линией). Проводимость ZnO при этом осталась на уровне, достигнутом при введении в газовый поток NO₂.

Из проведённого эксперимента видно, что присутствие КТ CdSe критическим образом влияет на процесс взаимодействия ZnO с NO₂ под действием света. Хотя оба образца в присутствии NO₂ снижают свою электропроводность, только образец ZnO/QD_CdSe восстанавливает свою электропроводность к исходному значению под действием подсветки. Это свидетельствует об обратимом взаимодействии наноконструкта с NO₂, которое происходит при облучении светом в полосе поглощения КТ CdSe. Очевидно, что такое поведение коррелирует с фотоэлектрическими

свойствами образцов: чистый ZnO не проявляет фоточувствительности к световому излучению используемого диапазона, в то время как наноккомпозит ZnO/QD_CdSe обнаруживает значительную фотопроводимость. Из этого следует, что ключевую роль в обеспечении обратимого взаимодействия ZnO с NO₂ имеют фотовозбужденные носители заряда, которые образуются при облучении наноккомпозита ZnO/QD_CdSe светом в полосе поглощения квантовых точек. Стоит отметить, что возможность обратимого изменения параметров материала в зависимости от состава газовой фазы является критическим требованием, предъявляемым к материалам, претендующим на роль газовых сенсоров.

С другой стороны, из литературных данных известно, что подобное обратимое взаимодействие ZnO с газами-окислителями может быть инициировано ультрафиолетовым излучением, энергия квантов которого сравнима с шириной запрещённой зоны полупроводника [1]. В таком случае, можно говорить, что в рассмотренном выше эксперименте квантовые точки CdSe играют роль сенсбилизатора, т. е. позволяют получить эффект сенсорной чувствительности при использовании излучения с меньшей энергией квантов, чем это требуется для чистой матрицы ZnO.

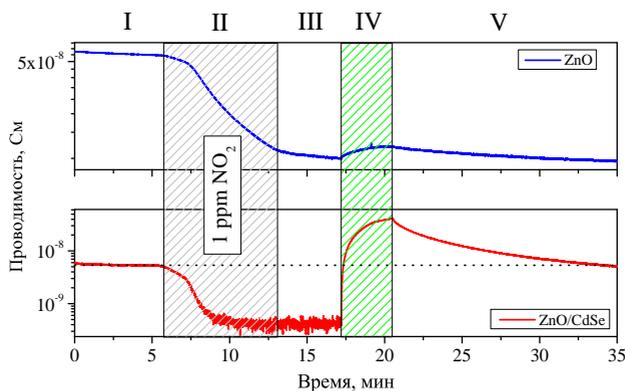


Рис. 10 Влияние КТ CdSe на фотодесорбцию NO₂ с поверхности ZnO

Взаимодействие с СО Эксперименты, проведённые в настоящей работе, выявили отсутствие сенсорного отклика наноккомпозитов к СО в условиях подсветки. Хотя в процессе измерений наблюдалось изменение проводимости сенсора, в дальнейшем было показано, что это изменение связано не с присутствием молекул СО в газовой фазе, а с понижением концентрации кислорода, которое происходило в связи с тем, что использованная поверочная газовая смесь представляла собой газовый раствор СО в N₂. Это было подтверждено путём постановки контрольного эксперимента, в

котором вместо поверочной газовой смеси к воздуху, проходящему через ячейку, в том же количестве подмешивали чистый азот (рисунок 11).

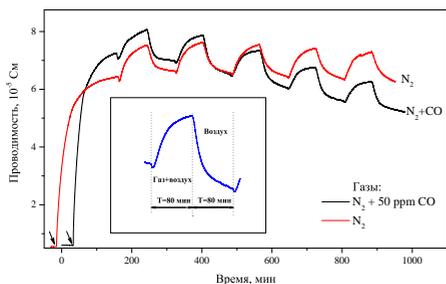


Рис. 11 Зависимость фотопроводимости сенсора ZnO/QD_CdSe от состава газовой фазы при подмешивании в воздушный поток поверочной газовой смеси CO+N₂ (чёрная линия) и чистого N₂ красная линия). Момент включения источника излучения показан чёрной стрелкой. На врезке показана схема и длительность одного цикла.

2.4.7. Модель взаимодействия нанокompозитов с газами-окислителями при подсветке

Хемосорбция газов-окислителей на поверхности полупроводников n-типа проводимости протекает с захватом электронов:



где $X = \text{O}_2, \text{NO}_2$. Таким образом, результатом хемосорбции является понижение электропроводности полупроводника, которое может происходить как вследствие уменьшения числа свободных носителей заряда, так и вследствие возрастания высоты потенциальных барьеров на границах зёрен оксида металла. Однако энергия сродства к электрону приведённых молекул существенно различается и составляет для O_2 — 0.45 эВ, а для NO_2 — 2.27 эВ. Поэтому равновесие в уравнении (2) в случае адсорбции NO_2 в большей степени сдвинуто в сторону образования адсорбированной формы, чем в случае адсорбции O_2 . Из этого следует, что в присутствии O_2 контролирующим фактором, влияющим на проводимость полупроводника становится именно концентрация NO_2 . Электроны, захваченные хемосорбированными молекулами из зоны проводимости оксида металла, формируют локальные энергетические уровни внутри запрещённой зоны оксида металла. Вследствие значительного различия в энергии сродства к электрону молекул O_2 и NO_2 , хемосорбированные молекулы NO_2 должны формировать более глубокие локальные уровни в запрещённой зоне оксида металла, отвечающие захваченным электронам, чем молекулы O_2 (рисунок 12).

Объяснение обратимого взаимодействия нанокompозитов с газами-окислителями основано на представлении о возможности инжекции фотовозбуждённых носителей заряда из квантовых точек в оксидную матрицу. Причём решающее

значение имеет процесс инжекции фотовозбуждённых дырок, в переносе которых, по-видимому, участвуют локальные энергетические уровни внутри запрещенной зоны оксидной матрицы. Эти дырки способны рекомбинировать с электронами, захваченными хемосорбированными молекулами:



Результатом этого процесса является высвобождение электрона, захваченного хемосорбированными молекулами, переход участвовавших в рекомбинации молекул в физически адсорбированную форму с последующей их десорбцией и восстановление электронейтральности квантовой точки. Данный механизм может быть проиллюстрирован диаграммой, отражающей положение энергетических зон и уровней в исследуемой системе (рисунок 12).

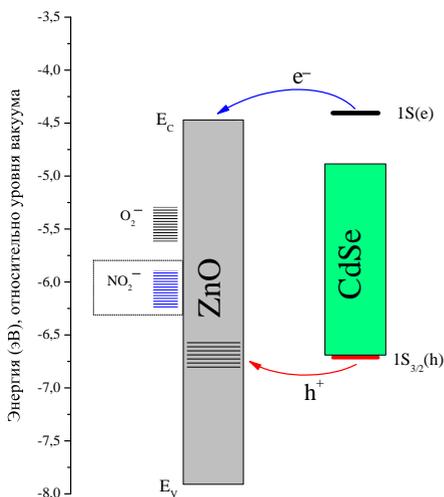


Рис. 12 Диаграмма, показывающая расположение энергетических уровней в нанокompозите ZnO/QD_CdSe. Закрашенными прямоугольниками обозначена запрещённая энергетическая зона объёмных материалов, чёрточками — дискретные уровни квантовых точек. Положение зон ZnO и CdSe взято из литературных источников, а положение уровней квантовой точки CdSe рассчитано из предположения, что при уменьшении размера нанокристалла смещение краёв валентной зоны и зоны проводимости происходит обратно пропорционально эффективной массе электронов и дырок в данном материале.

2.4.8. Сенсорные измерения при постоянной подсветке

Наиболее методологически простой эксперимент, позволяющий выявить сенсорные свойства нанокompозитов в условиях фотоактивации заключается в том, что в процессе измерений сенсорный слой непрерывно подвергается световому облучению постоянной интенсивности, а подача импульсов детектируемого газа происходит через равномерные промежутки времени. Таким образом, в данном эксперименте рассматривается зависимость *фотопроводимости* от состава газовой фазы, в отличие от случая

термической активации, при котором рассматривают зависимость *проводимости* сенсора от состава газовой фазы.

На рисунке приведён график изменения электрического сопротивления сенсора ZnO/QD_CdSe при постоянной подсветке в процессе детектирования NO₂ в диапазоне концентраций 0.1–5.0 ppm. Длительность импульсов NO₂ составляла 30 мин, после чего ячейка продувалась чистым воздухом в течение 150 мин. Температура измерений была фиксированная и составляла 25°C. Поскольку в данном эксперименте световое облучение выступает очевидной заменой нагреву, с использованием прототипа сенсора (рисунок 2) появилась возможность оценить, насколько такой подход может дать выигрыш в энергопотреблении сенсора.

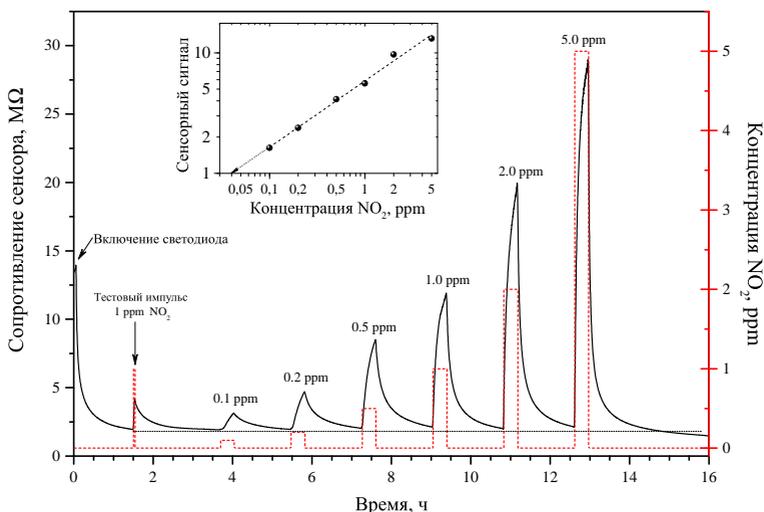


Рис. 13 Изменение сопротивления сенсора ZnO/QD_CdSe(ole) при сенсорных измерениях к NO₂ в режиме постоянной подсветки. Программа изменения концентрации NO₂ в процессе эксперимента отмечена красной линией. На вставке показана концентрационная зависимость сенсорного сигнала $S = R_{gas}/R_{it}$ в билогарифмических координатах.

Темновое сопротивление сенсора составляло 12.5 MΩ, а после включения светодиода установилось на уровне $R_{it} = 2.4$ MΩ. Из рисунка видно, что при подаче NO₂ сопротивление сенсора возрастало, причём с увеличением концентрации NO₂ величина отклика сенсора также увеличивается, а при продувке воздухом сопротивление сенсора снова возвращалось к базовому значению. Сенсорный сигнал может

быть вычислен как отношение сопротивления сенсора R_{gas} , которого он достигал по истечении 30 мин в присутствии NO_2 , к его стационарному значению на воздухе R_t . Концентрационная зависимость сенсорного сигнала удовлетворительно аппроксимируется степенной функцией $S = a + bC_{\text{NO}_2}^k$ где $k = 0.55$. Таким образом, сенсорный сигнал приблизительно пропорционален квадратному корню от концентрации NO_2 . Линейная интерполяция полученной зависимости в билогарифмических координатах к $S=1$ даёт нижнюю границу определения, в данном случае равную 0.04 ppm NO_2 . Электрическая мощность, потребляемая светодиодом в процессе измерений, составила 1 мВт. Между тем, нагрев чувствительного слоя сенсора до температуры 300°C (средняя рабочая температура металлоксидных газовых сенсоров резистивного типа) с помощью встроенного электронагревателя требует порядка ~ 300 мВт электроэнергии. Таким образом, в результате замены нагрева световым облучением удалось добиться значительного снижения энергопотребления, при этом сенсор демонстрировал полностью обратимую работу. Однако недостатком проведённых измерений являлось то, что за выбранный промежуток времени (30 мин) сопротивление сенсора не достигало стационарного состояния, поэтому вычисленные значения сенсорного сигнала привязаны к длительности импульса NO_2 .

2.4.9. Сенсорные измерения при периодической подсветке

В качестве альтернативы измерениям при постоянной подсветке нами был использован способ сенсорных измерений при периодической подсветке [6]. Согласно данной методике, подсветка сенсора осуществляется в пульсирующем режиме с коротким периодом импульсов света, в результате чего изменение сопротивления сенсора во времени приобретает также периодический характер и представляет собой чередование кривых спада и нарастания фотопроводимости. Таким образом, в данном методе умышленно не достигается стационарное состояние при взаимодействии света с газовой фазой. Однако при многократном повторении цикла включения и выключения подсветки изменение сопротивления сенсора в каждом из последующих циклов становится очень близким по сравнению с предыдущим, если состав атмосферы при этом не меняется. Такое установившееся состояние можно охарактеризовать минимальным сопротивлением R_{light} , которое достигается во время подсветки сенсора и максимальным R_{dark} , которое достигается в отсутствие подсветки (рисунок 14). Эти параметры можно использовать при расчёте сенсорного сигнала.

Сенсорные измерения по отношению к NO_2 при периодической подсветке были выполнены при комнатной температуре для всех трёх матриц (ZnO , SnO_2 и In_2O_3), сенсibilизированных КТ CdSe . Периодическую подсветку осуществляли включением и выключением светодиода через равные промежутки времени — 2 мин (рисунок 14). Концентрацию NO_2 изменяли ступенчато, сначала в направлении возрастания концентрации, затем — к убыванию. Длительность каждого этапа со-

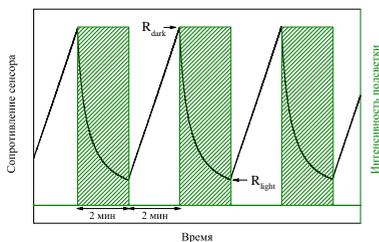


Рис. 14 Схема включения и выключения светодиода при проведении сенсорных измерений в режиме периодической подсветки.

ставляла 60 мин, таким образом для каждой концентрации записывалось 15 периодов подсветки. Изменение сопротивления нанокомпозитов на основе ZnO в ходе такого эксперимента приведено на рисунке 15. Видно, что при увеличении концентрации NO_2 возрастает отношение R_{dark}/R_{light} для обоих сенсоров, sensibilizированных квантовыми точками. Также при увеличении концентрации NO_2 возрастает среднее сопротивление сенсоров, которое можно выразить величиной $(R_{dark} + R_{light})/2$. В целом, среднее сопротивление сенсора ZnO/QD_CdSe(MPA) оказывается выше, чем ZnO/QD_CdSe(ole). Сопротивление сенсоров при одинаковых концентрациях NO_2 , полученных как при возрастании, так и при убывании детектируемого газа в воздухе, близки, что указывает на хорошую способность данных сенсоров к обратимой работе. Наибольшее расхождение наблюдается при детектировании малых концентраций NO_2 (0.2 ppm). При завершении измерительного цикла сопротивление обоих сенсоров с квантовыми точками возвращается на воздухе к начальному состоянию. Сенсор на основе индивидуального ZnO на воздухе также показывает периодическое изменение сопротивления, однако уже в присутствии 0.2 ppm NO_2 сопротивление данного сенсора резко возрастает и превышает измерительный предел прибора.

Для сравнения сенсорных характеристик нанокомпозитов в режиме периодической подсветки использовали максимальное значение сопротивления в темновой фазе измерений R_{dark} . Сенсорный сигнал определяли как отношение темнового сопротивления сенсора в присутствии диоксида азота $R_{dark,gas}$ к таковому же сопротивлению на воздухе $R_{dark,air}$. Такой метод расчёта выбран поскольку взаимодействие нанокомпозита с NO_2 происходит именно в темновых условиях. Зависимость рассчитанного таким образом сенсорного сигнала от концентрации NO_2 для всех трёх матриц, а также нанокомпозитов на их основе, приведена на рисунке 16. В отличие от ZnO, немодифицированные SnO_2 и In_2O_3 показали сенсорный отклик к NO_2 , что соотносится с их фотоэлектрическими свойствами. Влияние КТ CdSe на газовую чувствительность оксидов металлов проявляется следующим образом: 1) В случае ZnO sensibilizация квантовыми точками ведёт к возникновению сенсорного отклика; 2) в случае SnO_2 sensibilizация квантовыми точками приводит наоборот, к снижению

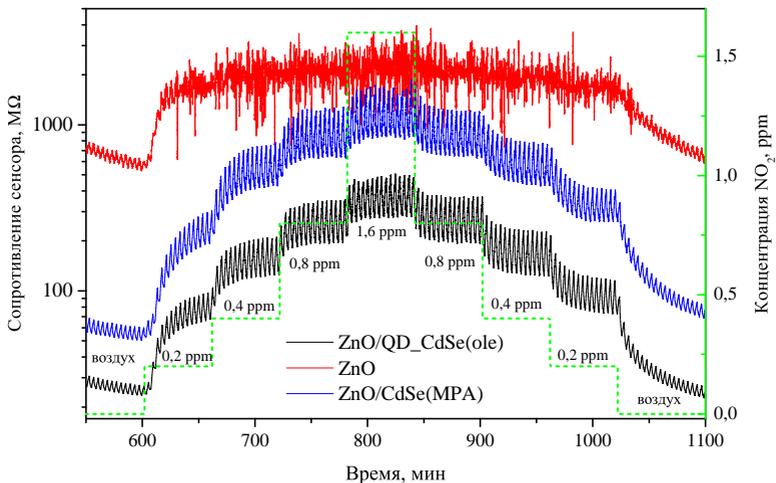


Рис. 15 Изменение сопротивления сенсоров ZnO , $ZnO/QD_CdSe(ole)$ и $ZnO/QD_CdSe(MPA)$ при сенсорных измерениях к NO_2 в режиме периодической подсветки. Программа изменения концентрации NO_2 в процессе эксперимента отмечена зелёной линией.

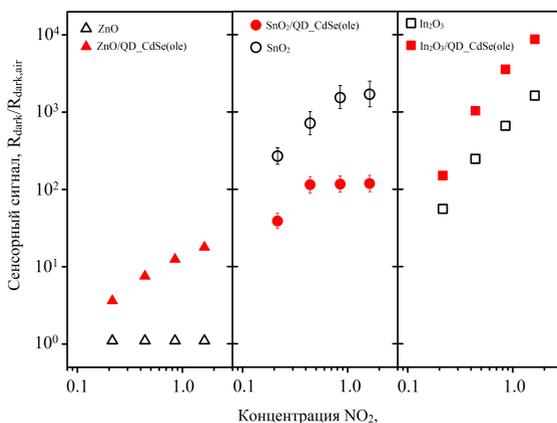


Рис. 16 Влияние КТ CdSe на величину сенсорного сигнала к NO_2 нанокристаллических ZnO , SnO_2 , In_2O_3 при периодической подсветке.

сенсорного сигнала по сравнению с чистой матрицей, при этом значения сенсорного сигнала определяются с высокой погрешностью из-за высокого электрического сопротивления образцов; 3) в случае In_2O_3 сенсibilизация квантовыми точками ведёт к равномерному возрастанию сенсорного сигнала во всём диапазоне исследованных концентраций NO_2 .

Сенсорная чувствительность немодифицированных матриц SnO_2 и In_2O_3 к NO_2 под воздействием излучения с энергией квантов, меньшей, чем ширина запрещённой зоны этих оксидов, может быть обусловлена возбуждением электронов с примесных уровней, лежащих вблизи потолка валентной зоны, которые являются следствием дефектов в кристаллитах. При возбуждении электронов с таких уровней в зону проводимости оксида металла тепловое равновесие в электронной системе нарушается, вследствие чего, для восстановления данного равновесия должно происходить возбуждение электронов из валентной зоны на локальные примесные уровни. Результатом такого процесса будет образование дырок в валентной зоне оксида металла, которые могут вызывать фотодесорбцию O_2 и NO_2 .

2.4.10. Выводы

1. Определены условия синтеза нанокompозитов на основе нанокристаллических ZnO , SnO_2 , In_2O_3 с размером кристаллических зёрен оксидов от 3–4 до 15–20 нм и коллоидных КТ CdSe диаметром 2.8 нм.
2. Установлено, что концентрация квантовых точек в условиях адсорбции на поверхности нанокристаллических оксидов определяется типом стабилизатора квантовых точек и природой оксида металла. Поверхностная концентрация КТ CdSe в синтезированных нанокompозитах находится в диапазоне от $01.0 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ до $8.5 \times 10^{16} \text{ м}^{-2}$.
3. Установлена корреляция спектральной зависимости фотопроводимости нанокompозитов $\text{ZnO}/\text{QD_CdSe}$ и $\text{In}_2\text{O}_3/\text{QD_CdSe}$ со спектрами их оптического поглощения, которая заключается в возникновении фототока при облучении нанокompозита светом в полосе поглощения КТ CdSe ($\lambda < 590 \text{ нм}$).
4. Предложена модель кинетики рекомбинации фотовозбуждённых носителей заряда в нанокристаллических оксидах ZnO , SnO_2 , In_2O_3 и нанокompозитах с квантовыми точками CdSe при возбуждении фотопроводимости светом с $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ нм}$, согласно которой спад фотопроводимости может быть представлен суммой двух убывающих экспонент с характерными временами релаксации $\tau_1 = 6 \div 10 \text{ мин}$ и $\tau_2 = 33 \div 160 \text{ мин}$.
5. Установлено, что при комнатной температуре в условиях подсветки светодиодом с $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ нм}$ нанокompозиты демонстрируют сенсорный сигнал к газам-окислителям (O_2 , NO_2). Величина сенсорного сигнала к NO_2 пропорциональна

концентрации газа в диапазоне 0.1–5.0 ppm.

6. Предложена схема процессов, отвечающих за формирование сенсорного сигнала нанокompозитов к NO₂ в условиях подсветки, основанная на представлениях о транспорте фотовозбуждённых носителей заряда из квантовых точек в оксидную матрицу, результатом которого является фотодесорбция хемосорбированных молекул NO₂.
7. Создан лабораторный прототип сенсора, позволяющий детектировать NO₂ в воздухе в диапазоне 0.1–10 ПДКрз при потребляемой на подсветку мощности на более 1 мВт и при комнатной температуре.

Список цитируемой литературы:

1. *Comini E., Faglia G., Sberveglieri G.* UV light activation of tin oxide thin films for NO₂ sensing at low temperatures. // *Sensors and Actuators B: Chemical*, v.78, № 1–3, p.73–77, **2001**
2. *Victor I. Klimov.* Spectral and Dynamical Properties of Multiexcitons in Semiconductor Nanocrystals. // *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 58, № 1, p. 635–673, **2007**
3. *Yu Zhang, Quanqin Dai, Xinbi Li, Qingzhou Cui, Zhiyong Gu, Bo Zou, Yiding Wang, William W Yu.* Formation of PbSe/CdSe Core/Shell Nanocrystals for Stable Near-Infrared High Photoluminescence Emission. // *Nanoscale Res Lett*, v. 5, № 8, p. 1279–1283, **2010**
4. *Jasieniak J., Smith L., Joel van Embden, Mulvaney p., Califano M.* Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots. // *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, № 45, p. 19468–19474, **2009**
5. *Hou D, Dev A., Frank K., Rosenauer A. and Voss T.* Oxygen-Controlled Photoconductivity in ZnO Nanowires Functionalized with Colloidal CdSe Quantum Dots. // *J. Phys. Chem. C*, v. 116, № 36, p. 19604–19610, **2012**
6. *Wang Ch. Y. et al.* Integration of In₂O₃ nanoparticle based ozone sensors with GaInN-GaN light emitting diodes. // *Applied Physics Letters*, v. 91 № 10, p. 103509, **2007**

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. *Chizhov A.S., Rumyantseva M.N., Vasiliev R.B., Filatova D.G., Drozdov K.A., Krylov I.V., Marchevsky A.V., Karakulina O.M., Abakumov A.M., Gaskov A.M.* Visible light activation of room temperature NO₂ gas sensors based on ZnO, SnO₂

- and In_2O_3 sensitized with CdSe quantum dots. // *Thin Solid Films*, v. 618, p. 253–262, **2016**
2. Ильин А.С., Фантина Н.П., Мартышов М.Н., Фори П.А., Чижов А.С., Румянцева М.Н., Гаськов А.М., Кашикар, П.К. Влияние квантовых точек селенида кадмия на проводимость и фотопроводимость нанокристаллического оксида индия. // *Физика и техника полупроводников*, т. 50, № 5, с. 619–623, **2016**
 3. *Filatova D.G., and Es'kina V.V., Chizhov A.S., Rumyantseva M.N., Shaposhnik P.A., Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A.* Determination of selenium and cadmium dopants in nanocomposites based on zinc and indium oxides by high resolution continuous source electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. // *Journal of Analytical Chemistry*, v.71, № 5, p. 496–499, **2016**
 4. *Chizhov A.S., Rumyantseva M.N., Vasiliev R.B., Filatova D.G., Drozdov K.A., Krylov I.V., Abakumov A.M., Gaskov A.M.* Visible light activated room temperature gas sensors based on nanocrystalline ZnO sensitized with CdSe quantum dots. // *Sensors and Actuators B: Chemical*, v.205, p. 305–312, **2014**
 5. *Чижов А.С., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.* Частотная зависимость проводимости нанокристаллического SnO_2 . // *Неорганические материалы*, т. 49, № 10, p. 1078–1082, **2013**
 6. *Rumyantseva M.N., Chizhov A.S., Marchevsky A.V., Podolko E.V., Lukovskaya E.V., Fedorova O.A., Gaskov A.M.* Organic and Inorganic Photosensitizers for Visible Light Activated MOS Gas Sensors. // *Abstracts of 5th International Conference Smart and Multifunctional Materials, Structures and Systems (CIMTEC), Symposium J-4, L 4*, **2016**
 7. *Rumyantseva M., Chizhov A., Mordvinova N., Vasiliev R., Drozdov K., Krylov I., Abakumov A., Gaskov A.* Visible light activation of MOS gas sensitivity. *Abstracts of 9th Workshop on Semiconductor Gas Sensors (SGS)*, p. 25, **2015**
 8. *Румянцева М.Н., Марикуца А.В., Чижов А.С., Гаськов А.М.* Модификация и фотосенсибилизация нанокристаллических полупроводниковых сенсорных материалов. // *Материалы всероссийской научной конференции с международным участием "II Байкальский Материаловедческий форум"*. т. 1, БНЦ СО РАН Улан-Удэ, С. 14–16, **2015**
 9. *Чижов А.С., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.* Газовые сенсоры на основе фотосенсибилизированных полупроводниковых оксидов. // *Материалы второй Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы»*, Улан-Удэ, с. 118, **2014**

10. Chizhov A.S., Rumyantseva M.N., Vasiliev R.B., Abakumov A.M., Gaskov A.M. Photosensitive Nanocomposites «Metal Oxide / CdSe QD» for Gas Sensor Application. // Abstract of XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), **2014**
11. Rumyantseva M.N., Chizhov A.S., Vasiliev R.B., Ryabova L.I., Khokholov D.R., Gaskov A.M., Abakumov A.M. Semiconductor nanoheterostructures based on wide gap metal oxides and A2B6 quantum dots. // Abstracts of 6th Forum on New Materials (CIMTEC), Symposium FH-2, IL 4, **2014**

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность: руководителю лаборатории Гаськову Александру Михайловичу за предоставленную возможность работать над диссертацией; научному руководителю Румянцевой Марине Николаевне, за неоценимую помощь и огромную, многостороннюю поддержку в процессе работы и при подготовке рукописи; Васильеву Роману Борисовичу за консультации в вопросах синтеза квантовых точек; Дорофееву Сергею Геннадиевичу за помощь во многих технических вопросах; Казину Павлу Евгениевичу за сделанную рецензию на предзащитном этапе; коллективу Лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов за ценные советы и активное содействие в работе.