

### ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Чижова Артёма Сергеевича «Наноконпозиты на основе полупроводниковых оксидов металлов и квантовых точек CdSe для газовых сенсоров», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела

Диссертационная работа Чижова А.С. посвящена разработке наноконпозитных материалов, состоящих из нанокристаллических оксидов металлов и квантовых точек CdSe, а также их реакционному взаимодействию с газовой фазой в условиях облучения светом видимого диапазона. Особое внимание уделено химии твёрдого тела указанных наноконпозитных материалов, аттестации их состава и структуры комплексом физико-химических методов. Внимательно проанализированы фотоэлектрические свойства наноконпозитов, которые важны как для фундаментальной науки, так и для прикладной.

Диссертация представляет собой законченное научное исследование и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 140 страницах, содержит 89 рисунков, 7 таблиц и 121 ссылку на литературные источники.

**Достоверность** полученных результатов обусловлена использованием комплекса современных методов исследования и подтверждена согласованностью данных, полученных различными методами. Выдвигаемые на защиту положения хорошо обоснованы и логически следуют из полученных экспериментальных результатов.

**Во введении** обоснована актуальность выбора темы диссертационной работы, отмечена новизна и практическая значимость работы.

**В обзоре литературы** содержатся необходимые сведения о фазовом составе, структуре и электрофизических свойствах используемых в работе веществ. Все сведения подтверждены подробным анализом. Рассмотрены различные способы сенсбилизации твёрдых веществ, значительное внимание уделено обзору фотоэлектрических свойств. Приведены основные принципы работы газовых сенсоров резистивного типа. Обсуждаются вопросы применения света для активации сенсорных свойств полупроводниковых оксидов и формулируются основные требования к материалам для газовых сенсоров. Рассматривается кристаллическая структура, оптические свойства, зонная структура и электрофизические свойства выбранных оксидов – ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Рассмотрены фазовые равновесия в системах Sn – O, Zn – O, In – O. Большое внимание уделено обзору фотопроводящих свойств данных оксидов, а также данным о влиянии на фотопроводимость состава газовой фазы. Обобщена информация о различных способах сенсбилизации полупроводников, а также подробно рассмотрены вопросы сенсбилизации полупроводниковых оксидов квантовыми точками. Подробно рассматривается механизм этого процесса с точки зрения модели электронного переноса Маркуса. Представлены сведения о фотопроводимости оксидов металлов, сенсбилизированных квантовыми точками CdSe. **В заключение литературного обзора** Чижов А.С. приходит к обоснованному выводу, что применение фотоактивации в случае полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа представляет собой развивающееся направление, поскольку позволяет снизить рабочую температуру до комнатной. При этом активация сенсорной чувствительности индивидуальных оксидов



металла возможна только с использованием ультрафиолетового излучения. Проблема активации широкозонных оксидов может быть решена путём их сенсibilизации полупроводниковыми квантовыми точками с менее широкой запрещенной зоной.

**В экспериментальной части** описаны используемые автором методы синтеза веществ и материалов: нанокристаллических оксидов  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $In_2O_3$ , нанокристаллов  $CdSe$ , а также нанокомпозитов на их основе. Для получения нанокомпозитов использован метод адсорбции квантовых точек на поверхности нанокристаллических оксидов. Рассмотрены используемые в работе методы диагностики полученных образцов: рентгеновская дифракция, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, определение удельной площади поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота, спектроскопия в видимом и ИК диапазонах, рентгенофлуоресцентный анализ, количественный анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и термический анализ. Указаны методики применения указанных методов исследования и конкретные характеристики приборов, на которых проводилось исследование. Подробно описана методика исследования фотопроводящих и сенсорных свойств синтезированных образцов.

**В обсуждении результатов** определены условия получения нанокомпозитов на основе нанокристаллических оксидов  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $In_2O_3$  и квантовых точек  $CdSe$ . Обнаружено, что сенсibilизация квантовыми точками существенно влияет на фотопроводящие свойства синтезированных образцов, что особенно наглядно проявляется в случае сенсibilизации  $ZnO$  квантовыми точками  $CdSe$ . Также была выявлена сенсорная чувствительность нанокомпозитов к газам-окислителям при комнатной температуре в условиях подсветки маломощным (1 мВт) светодиодом зелёного свечения. При этом было установлено, что сенсорная чувствительность синтезированных материалов к угарному газу в аналогичных условиях отсутствует. В результате обобщения полученных экспериментальных данных автор предложил непротиворечивую модель, которая достаточно простым образом объясняет механизм возникновения сенсорной чувствительности синтезированных нанокомпозитов под воздействием источника видимого излучения при комнатной температуре.

**Актуальность работы** обусловлена фундаментальной и практической составляющими. Актуальность работы с фундаментальной точки зрения связана с тем, что при фотовозбуждении на поверхности нанокомпозитов протекают разнообразные физико-химические процессы, среди которых: электронный перенос между оксидом металла и квантовыми точками, адсорбция и десорбция молекул газов, электронные процессы внутри полупроводниковых оксидов. Исследование механизма этих процессов, а также их взаимного влияния друг на друга представляет сложную задачу, относящуюся к химии твёрдого тела и физико-химии поверхности. Кроме того, в работе получены ценные фундаментальные результаты по кинетике релаксации фотопроводимости, спектральной зависимости фотопроводимости, кинетике взаимодействия с газовой фазой и другие.

Актуальность работы с практической точки зрения не вызывает сомнения и связана с возможностью применения синтезированных нанокомпозитов в качестве чувствительных материалов газовых сенсоров резистивного типа. В настоящее время в данной области существует тенденция к разработке материалов, не требующих для активации их газочувствительных свойств дополнительного нагрева. Это позиционируется как один из подходов для создания безопасных в эксплуатации портативных газоанализаторов с низким энергопотреблением. Одно из интенсивно развивающихся направлений – замена термического воздействия световым обучением. В этом смысле настоящая работа является шагом к практическому использованию разрабатываемых сенсоров, поскольку в



ней проведено систематическое исследование влияния фотоактивации на газочувствительные свойства нового типа материалов, оптические свойства которого согласованы со спектральной характеристикой источника возбуждающего излучения.

**К наиболее научно значимым и новым результатам** можно отнести следующие:

1. Разработка методик воспроизводимого синтеза нанокomпозитов на основе нанокристаллических порошков оксидов ZnO, SnO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размером кристаллических зёрен оксидов от 3 до 20 нм и нанокристаллов халькогенида CdSe диаметром около 3 нм.
2. Установление особенностей формирования нанокomпозитов в зависимости от типа стабилизатора нанокристаллов халькогенида CdSe и природы оксида металла.
3. Установление корреляций спектральной зависимости фотопроводимости нанокomпозитов на основе оксидов ZnO и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со спектрами их оптического поглощения.
4. Результаты поиска условий формирования сенсорного сигнала нанокomпозитов по отношению к газам-окислителям (O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>) в отсутствие термического нагрева при активации излучением видимого диапазона.
5. Схема процессов, отвечающих за формирование сенсорного сигнала нанокomпозитов к NO<sub>2</sub> в условиях подсветки, основанная на представлениях о транспорте фотовозбуждённых носителей заряда из квантовых точек CdSe в оксидную матрицу, результатом которого является фотодесорбция хемосорбированных молекул NO<sub>2</sub>.

**Конкретная практическая значимость результатов** заключается в том, что в процессе работы был создан лабораторный прототип сенсора, позволяющий детектировать NO<sub>2</sub> в воздухе в диапазоне от 0.1 до 5.0 ПДКрз и продемонстрирована его энергетическая эффективность.

В качестве сильной стороны работы также стоит отметить использование различных методик для выявления сенсорных свойств нанокomпозитов, например, измерения при постоянной или периодической подсветке. Такой подход, несомненно, приближает результаты диссертации к практическому использованию и указывает на то, что достоинства материала могут быть выявлены только в совокупности с подходящими методиками измерения и обработки экспериментальных данных.

К диссертационной работе Чинова А.С. Имеются следующие **замечания и вопросы**:

1. Почему при определении размеров ОКР в синтезированных нанопорошках была использована формула Шерера (стр. 57, формула 3.2), а не формула Вильямсона-Холла, которая является более точной, поскольку учитывает угловую зависимость уширения дифракционных максимумов и позволяет разделить эффекты уширения, связанные с малым размером ОКР и микродеформациями наночастиц ?
2. При установлении кристаллической структуры наночастиц селенида кадмия (стр. 73) автор правильно отмечает, что все рефлексы, наблюдаемые на дифрактограмме (рисунок 4.9), можно отнести к кубической фазе селенида кадмия (сфалериту). Тем не менее, автор не указывает, что на дифрактограмме отсутствуют некоторые рефлексы этой фазы, например, (200). Причем отсутствие рефлекса свидетельствует о том, что предложенная модель структуры не является адекватной. Скорее всего, наблюдаемая автором структура не является кубической, а является неупорядоченной плотно-упакованной структурой с пространственной группой *P6*, установленной ранее для аналогичных наночастиц



сульфида кадмия. См. публикации по структуре нанокристаллического сульфида кадмия с 2007 года.

3. Автором приведены высококачественные ПЭМ изображения наночастиц оксида цинка (стр. 68, рисунок 4.2), наночастиц оксида олова (стр. 69, рисунок 4.4), наночастиц оксида индия (стр. 70, рисунок 4.6). В связи с этим, почему в диссертации не приведены высококачественные изображения наночастиц селенида кадмия с таким же высоким разрешением, как и для оксидов? Такие изображения могли бы повысить достоверность результатов о размере и форме наночастиц селенида.

4. Ссылка 100 на странице 47 отсылает к сенсбилизации ZnO квантовыми точками сульфида кадмия, хотя статья 100 посвящена селениду кадмия. Почему ?

5. На рисунке 4.20 (стр. 84) отсутствует масштабная линейка, что снижает количественную информацию, представленную на нём.


Приведенные замечания и вопросы не снижают общую положительную оценку диссертации. Работа прошла апробацию в виде докладов на 9 российских и международных конференциях, основные результаты опубликованы в 5 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Среди журналов, в которых опубликованы статьи, такие как *Sensors and Actuators B: Chemical* и *Thin Solid Films*. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно и точно отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа А.С. Чижова на тему: «Наноконпозиты на основе полупроводниковых оксидов металлов и квантовых точек CdSe для газовых сенсоров» обладает всеми необходимыми элементами: актуальность, достоверность, новизна, научная и практическая значимость результатов, и отвечает всем квалификационным признакам ВАК РФ для кандидатских диссертаций. Работа полностью отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в соответствии с пп.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013г., а ее автор, Артём Сергеевич Чижов, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент:

заведующий лабораторией нестехиометрических соединений ИХТТ УрО РАН,  
профессор, доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН

24 января 2017 года

 Ремпель А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук

Почтовый адрес: ул. Первомайская 91, 620990 Екатеринбург

Телефон: 8 (343) 374 73 06,

e-mail: rempel@ihim.uran.ru

Подпись А.А. Ремпеля удостоверяю  
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН  
доктор химических наук



 Денисова Т. А.