

### 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

Задача определений низких концентраций токсичных газов и паров в воздухе является весьма актуальной как для мониторинга атмосферы населенных пунктов, так и промышленных предприятий. При постоянно повышающихся требованиях к чистоте атмосферы и качеству мониторинга, необходимо создание сенсорных сетей, обеспечивающих постоянный контроль состава газовой фазы. Для создания таких сетей требуется разработка высокоэффективных и недорогих сенсоров различных газов. Большинство существующих на настоящий момент полупроводниковых сенсоров работают при повышенных температурах (порядка 300-400 °С), что приводит к значительному энергопотреблению как отдельных сенсоров, так и сетей на их основе, кроме того, повышенная рабочая температура приводит к потенциальной небезопасности таких систем в случае выброса горючих газов.

Диссертационная работа А.С. Чижова относится к химии твердого тела функциональных материалов направлена на поиск новых материалов и подходов для определения концентрация токсичных газов в воздухе и посвящена важной как с теоретической, так и практической точки зрения теме: выявлению основных закономерностей взаимодействия нанокристаллических оксидов металлов, сенсibilизированных квантовыми точками, с газовой фазой при комнатной температуре в условиях облучения светом видимого диапазона. Данная работа вносит значительный теоретический вклад в знания по механизмам и процессам взаимодействия сенсibilизированных полупроводниковых материалов с различными газами в условиях светового облучения, что открывает широкий спектр возможностей по созданию низкотемпературных полупроводниковых сенсоров газов.

Цель и задачи работы, способы решения и полученные результаты свидетельствуют о том, что диссертация А.В. Чижова вносит существенный экспериментальный, теоретический и практический вклад в современные исследования в области химии твёрдого тела и твёрдых функциональных материалов. Достоверность

результатов полученных результатов не вызывает сомнения в связи с привлечение широкого спектра методов определения состава, структуры и свойств материалов, полученных в ходе работы над диссертацией. Достоверность результатов сенсорных исследований определяется многократными воспроизводимыми измерениями, проведёнными с использованием аттестованных газовых смесей, а также большим количеством исследованных газочувствительных элементов на основе композитов одного состава.

В ходе работы над диссертацией А.С. Чижовым получены следующие **наиболее значимые и новые результаты:**

- В первые синтезированы композиционные материалы на основе нанокристаллических ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и коллоидных квантовых точек CdSe и оптимизированы условия их получения.
- Проведено систематическое исследование влияний условий синтеза и состава на фотоэлектрические и газочувствительные свойствами полученных нанокompозитов.
- Показано, что концентрация квантовых точек иммобилизованных на поверхности полученных оксидов определяется типом стабилизатора квантовых точек и свойствами поверхности оксида металла. Поверхностная концентрация квантовых точек CdSe в синтезированных нанокompозитах находится в диапазоне от  $1.0 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$  до  $8.5 \times 10^{16} \text{ м}^{-2}$ .
- Обнаружена корреляция между спектрами оптического поглощения нанокompозитов ZnO/KT\_CdSe и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KT\_CdSe и спектральной зависимостью их фотопроводимости.
- Предложена модель кинетики рекомбинации фотовозбуждённых носителей заряда в нанокристаллических оксидах ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и нанокompозитах с квантовыми точками CdSe при возбуждении фотопроводимости видимым светом, согласно которой спад фотопроводимости может быть представлен суммой двух убывающих экспонент.
- Показано, что в условиях подсветки видимым светом с длиной волны 530 нм при комнатной температуре полученные нанокompозиты демонстрируют сенсорный сигнал к газам-окислителям (O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>). Величина сенсорного сигнала к NO<sub>2</sub> пропорциональна концентрации газа в диапазоне 0.1–5.0 ppm.
- Предложена схема процессов, отвечающих за формирование сенсорного сигнала нанокompозитов к NO<sub>2</sub> в условиях подсветки, основанная на представлениях о

транспорте фотовозбуждённых носителей заряда из квантовых точек в оксидную матрицу, результатом которого является фотодесорбция хемосорбированных молекул NO<sub>2</sub>.

Конкретная **практическая значимость работы** обусловлена тем, что:

- Предложен оригинальный метод детектирования и определения концентрации NO<sub>2</sub> на полупроводниковом сенсоре на основе MO<sub>x</sub>/QD\_CdSe (MO<sub>x</sub> = ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с активацией чувствительного элемента видимым светом.
- Предложен оптимальный способ определения концентрации диоксида азота осуществляемый при периодической подсветке чувствительного элемента сенсора видимым светом с длиной волны 530 нм. Это позволило существенно увеличить скорость получения данных о концентрации NO<sub>2</sub> по сравнению с постоянной подсветкой.
- Создан лабораторный прототип сенсора, позволяющий определять концентрацию NO<sub>2</sub> в воздухе в диапазоне 0.1–10 ПДК<sub>рз</sub> при потребляемой на подсветку мощности на более 1 мВт и при комнатной температуре.

Обращают на себя внимание большой объем экспериментальной и теоретической работы, выполненной А С Чижовым. В ходе работы использованы различные экспериментальные методы получения оксидов, квантовых точек и композиционных материалов на их основе. Полученные в диссертационной работе результаты найдут практическое применение при создании устройств детектирования и определения концентрации диоксида азота в воздухе.

Из анализа содержания представленной диссертации следует высокая оценка **научной значимости** работы А.С. Чижова как фундаментального исследования, который получены новые экспериментальные данные в области химии твёрдого тела для композиционных материалов на основе на кристаллических оксидов и квантовых точек. Кроме того, представленная диссертационная работа имеют огромную **практическую значимость**, полученные результаты найдут применение при создании устройств мониторинга и определения концентрации диоксида азота в воздухе. Полученные экспериментальные результаты **надёжны и достоверны**, а их интерпретация, основные выводы и заключение, обоснованы.

Диссертация написана чётко и ясно, иллюстративный материал содержит необходимое количество информации о проведенных исследованиях. Текст диссертации демонстрирует, что работа в целом является хорошо спланированным и проведенным на высоком уровне научном исследовании.

При этом, по представленной диссертационной работе возникают некоторые вопросы и замечания:

1. Автор наблюдает возникновение фотопроводимости в  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  при облучении светом длиной волны 530 нм, имеющим энергию меньше ширины запрещенной зоны данных оксидов. При этом делается предположение, что фотопроводимость возникает за счет наличия дефектов у нанокристаллических материалов. Из текста диссертации не понятно, какие дефекты определяют возникновение фотопроводимости и влияет ли способ синтеза материала на их количество и свойства.
2. Автор экстраполирует данные по влиянию атмосфера на фотопроводимость композитов  $\text{ZnO}/\text{KT\_CdSe}$  на композиты  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{KT\_CdSe}$  и  $\text{SnO}_2/\text{KT\_CdSe}$ . При этом не рассматривается наличие дефектов в  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  приводящее к возникновению собственной фотопроводимости. Могут ли дефекты в  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  влиять на механизм возникновения фотопроводимости композитов?
3. Для большинства полученных композитов  $\text{MO}_x/\text{QD\_CdSe}$  ( $\text{MO}_x = \text{ZnO}, \text{SnO}_2, \text{In}_2\text{O}_3$ ) наблюдается избыточное содержание кадмия по сравнению с селеном, кроме того, для некоторых композитов карты распределения Cd и Se существенно различаются. Возможно ли влияние избыточного содержания кадмия на сенсорные свойства полученных нанокompозитов?
4. При анализе кривых спада фотопроводимости автор связывает «медленный» процесс у образцов, сенсibilизированных квантовыми точками, с рекомбинацией электронов с фотовозбужденными дырками. Неясно, с чем связан «медленный» процесс у несенсibilизированных образцов. Могут ли особенности поверхности оксидов или загрязнения поверхности оксидов органическими примесями из золя квантовых точек CdSe на процессы спада фотопроводимости? Возможно ли влияние избыточного кадмия на эти процессы?
5. В описании объема и структуры диссертационной работы допущена опечатка в количестве страниц.

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, выполненной как качественное фундаментальное исследование, решающее важные задачи химии твёрдого тела, и имеющей высокую прикладную значимость в области создания газочувствительных систем.

Работа прошла хорошую апробацию, результаты диссертационной работы были представлены на 9 конференциях. По результатам работы опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ. Среди журналов, в

которых опубликованы результаты работы, такие издания как Thin Solid Films, Физика и техника полупроводников, Journal of Analytical Chemistry, Sensors and Actuators B: Chemical и Неорганические материалы.

Автореферат диссертации и опубликованные работы в целом отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа А.С. Чижова на тему: «Нанокompозиты 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 ионики твёрдого тела  
профессор, доктор химических наук

Добровольский Ю. А.

«24» января 2017 г

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем химической физики Российской академии наук  
Почтовый адрес: 142432, Московская область, Ногинский район, город Черноголовка,  
проспект академика Семенова, 1.  
Телефон: 8(49652) 2-16-57  
e-mail: dobr@icp.ac.ru

Подпись Добровольского Ю.А. **заверяю**  
Ученый секретарь ИПХФ РАН



Психа Б.Л.