



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования

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

ул. Проф. Попова, д.5, Санкт-Петербург, 197376  
Телефон: (812) 346-44-87 Факс: (812) 346-27-58 E-mail: eltech@eltech.ru http:// www.eltech.ru  
ОКПО 02068539 ОГРН 1027806875381 ОКВЭД 80.3, 73.1 ОКТМО 40392000000  
ИНН/КПП 7813045402/781301001

24.01.2017 № 1002.06/71

на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Председателю диссертационного совета

Д 501.002.05

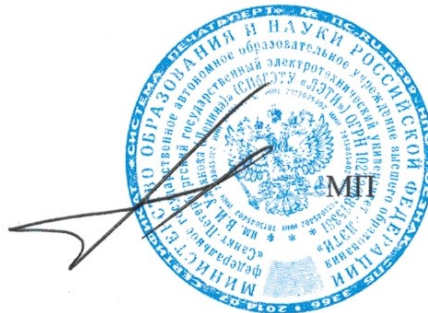
д.х.н., профессору, чл.-корр. РАН

И.В. Мелихову

Уважаемый Игорь Витальевич!

В ответ на ваше письмо 12.01.17 №2ф-109/17 федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» направляет Вам отзыв ведущей организации на диссертационную работу Чиждова Артёма Сергеевича «Наноконпозиты на основе полупроводниковых оксидов металлов и квантовых точек CdSe для газовых сенсоров», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела.

Проректор по научной работе  
СПбГЭТУ «ЛЭТИ»



Шестопапов М.Ю.

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2017

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный  
ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)  
(СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)

ул. Профессора Попова, 5, С.-Петербург, 197376  
Тел.: (812) 346-44-87 Факс: (812) 346-27-58  
E-mail:  
ОКПО 02068539 ОГРН 1027806875381  
ОКВЭД 80.3, 73.1 ОКТМО 40392000000  
ИНН/КПП 7813045402/781301001

№ \_\_\_\_\_  
на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе

СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

Щестопалов М.Ю.

2017 г.



## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Чижова Артёма Сергеевича «Нанокompозиты 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 исследованию реакционной способности нанокompозитных материалов, состоящих из нанокристаллических оксидов металлов и квантовых точек CdSe, при взаимодействии с газовой фазой в условиях облучения светом видимого диапазона. В работе уделено внимание вопросам синтеза нанокompозитов и составляющих их компонентов, характеристики состава и структуры полученных материалов, а также их фотоэлектрических свойств. Важнейшую часть работы составляет выявление газочувствительных свойств нанокompозитов, при их использовании в качестве материалов для сенсоров резистивного типа.

Актуальность работы не вызывает сомнений, поскольку активация химических процессов с помощью света является многообещающим

подходом, в том числе для изменения сенсорных свойств полупроводниковых материалов. Благодаря способности веществ к избирательному поглощению света появляется возможность стимулировать протекание определённого типа реакций, что, в случае газовых сенсоров, может обеспечить их селективность. Перспективность подхода фотоактивации состоит также в возможности снизить энергозатраты по сравнению с термическим нагревом. Работы в этом направлении интенсивно ведутся во многих российских и зарубежных организациях, что видно по объёму публикаций в ведущих журналах, посвящённых сенсорной тематике, например, *Sensors and Actuators B*.

**Научная новизна** работы заключается в систематическом исследовании реакционной способности нанокompозитов на основе нанокристаллических оксидов металлов и квантовых точек CdSe с газовой фазой в условиях подсветки светом видимого диапазона. В работе впервые синтезированы нанокompозитные сенсорные материалы на основе нанокристаллических ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и квантовых точек CdSe, а также проведено исследование взаимосвязи между условиями синтеза, составом, фотоэлектрическими и газочувствительными свойствами нанокompозитов. Для нанокompозитов на основе оксидов индия и цинка впервые продемонстрирована корреляция между спектральной зависимостью фотопроводимости и оптического поглощения. Впервые показано, что исследованные нанокompозиты могут быть использованы для детектирования NO<sub>2</sub> в воздухе на уровне ПДК, при комнатной температуре и подсветке маломощным источником видимого излучения. Предложена модель обратимой работы сенсора, ключевой стадией которого является фотодесорбция хемосорбированных молекул NO<sub>2</sub> путём рекомбинации с дырками в возбуждённых квантовых точках CdSe.

**Значимость** полученных результатов обусловлена разработкой материалов и методик измерения, позволяющих детектировать NO<sub>2</sub> в воздухе на уровне ПДК<sub>рз</sub> с минимальными энергозатратами и без использования дополнительного нагрева. Полученные Чижовым А.С. результаты могут быть использованы специалистами в области материаловедения и физико-химии

твёрдого тела в институтах академического профиля: Института общей и неорганической химии РАН, Института проблем химической физики РАН, Института химии твёрдого тела УрО РАН, НИЦ «Курчатовский институт», а также на предприятиях, занятых в производстве и разработке газоанализаторов и сенсорных материалов, таких как ООО «НТЦ Газоаналитические системы», ОАО «Химавтоматика», ФГУП «Аналитприбор» и другие.

**Достоверность** полученных результатов обусловлена использованием комплекса современных методов исследования и подтверждена согласованностью данных, полученных различными методами. Информация о размере кристаллитов, полученная из анализа уширения линий рентгеновской дифракции подтверждается микрофотографиями, полученными путём просвечивающей электронной микроскопии. Достоверность информации о газочувствительных свойствах нанокompозитов подтверждается многократными измерениями на различных образцах, а также использованием для измерений аттестованных газовых смесей. Результаты работы опубликованы в научных журналах, входящих в список ВАК, а также докладывались на международных конференциях.

*Структура диссертации:*

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

**Обзор литературы** состоит из трех разделов. В первом разделе рассмотрены основные принципы работы полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа, сформулированы основные требования к чувствительным материалам. Второй раздел включает анализ литературных данных о свойствах широкозонных оксидов ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, использованных в работе в качестве полупроводниковых матриц: фазовые равновесия в системах «металл – кислород», кристаллическая и зонная структура выбранных оксидов, их оптические и электрофизические свойства. Рассмотрено влияние состава газовой фазы на фотопроводимость указанных оксидов металлов.

Третий раздел посвящен рассмотрению подходов к фотосенсибилизации широкозонных полупроводниковых оксидов. Отмечено, что квантовые точки узкозонных полупроводников  $A^2B^6$ , в частности, селенида кадмия, удовлетворяют необходимым требованиям к сенсибилизаторам видимого диапазона излучения и представляют интерес для создания фото- и газочувствительных нанокompозитов. В заключении литературного обзора сформулированы основные задачи работы.

**В экспериментальной части** приведены методики синтеза материалов: нанокристаллических оксидов ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нанокристаллов CdSe, методика замены стабилизатора нанокристаллов CdSe. Нанокompозиты получены методом адсорбции квантовых точек на поверхности нанокристаллических оксидов. Описаны методики физико-химических исследований, необходимых для характеристики свойств полученных образцов. Фазовый состав и параметры микроструктуры определены методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Состав нанокompозитов изучен методами рентгенофлуоресцентного анализа, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Распределение нанокристаллов CdSe в нанокompозитах исследовано с помощью построения карт распределения элементов методом энергодисперсионного локального рентгеноспектрального анализа. Исследование состава поверхности полупроводниковых оксидов проведено с привлечением методов термического анализа и ИК-спектроскопии. Подробно описаны оригинальные методики исследования фотопроводимости и сенсорных свойств синтезированных образцов.

**В обсуждении результатов** систематизированы данные об условиях получения фото- и газочувствительных нанокompозитов на основе широкозонных нанокристаллических оксидов и нанокристаллов. Получены надежные количественные данные о составе и параметрах микроструктуры синтезированных материалов. Установлены однозначные корреляции между

спектральной зависимостью фотопроводимости нанокompозитов на основе ZnO и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и спектрами их оптического поглощения. Показано, что сенсбилизация квантовыми точками позволяет существенно повысить сенсорную чувствительность полупроводниковых оксидов при детектировании газов – акцепторов электронов (кислород, диоксид азота) при комнатной температуре в условиях подсветки светодиодом зелёного свечения.

К диссертационной работе Чижова А.С. можно сделать некоторые **замечания**:

1. В работе не приведены данные о микроструктуре чувствительных слоёв на основе нанокompозитов. Следует полагать, что микроструктура должна оказывать существенное влияние на способность нанокompозитов к взаимодействию с газовой фазой, в частности, на кинетику этого взаимодействия.
2. В диссертации отсутствуют сведения о долговременной стабильности нанокompозитов в условиях подсветки на воздухе и при детектировании NO<sub>2</sub>. Между тем, стабильность материала газового сенсора является его одним из важнейших показателей, наравне со способностью к обратимой работе.
3. При обсуждении процессов, происходящих при освещении нанокompозитов светом видимого диапазона, в работе представлена единственная точка зрения, согласно которой при фотовозбуждении квантовых точек из них происходит инжекция электронов в оксидную матрицу. Однако в данном случае возможна передача фотовозбуждения по безызлучательному механизму Фёрстера, возможность которого также стоило бы проанализировать.

Приведенные замечания не снижают общую положительную оценку диссертации. Поставленные в работе задачи решены в полном объеме с привлечением современных экспериментальных методов исследования. Выдвигаемые на защиту положения хорошо обоснованы и логически следуют из полученных экспериментальных результатов. Работа прошла апробацию в виде докладов на 9 российских и международных конференциях, основные

результаты опубликованы в 5 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно и точно отражают содержание диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела в п. 1 – «разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов», п. 2 – «конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов», п. 8 – «изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро-и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов», п. 10 – «структура и свойства поверхности и границ раздела фаз».

В диссертационной работе Чинова А.С. решена задача по синтезу нанокompозитов на основе нанокристаллических широкозонных оксидов металлов и квантовых точек CdSe для создания новых чувствительных материалов для полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа, обладающих чувствительностью при детектировании газов – акцепторов электронов в условиях облучения светом видимого диапазона в отсутствие дополнительного термического нагрева. Решение этой задачи имеет важное значение для развития химии новых функциональных наноматериалов.

Таким образом, диссертационная работа А.С. Чинова на тему: «Нанокompозиты на основе полупроводниковых оксидов металлов и квантовых точек CdSe для газовых сенсоров» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на актуальную тему. Диссертационная работа Чинова А.С. 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 Чинов, заслуживает присуждения ученой

степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Чижов А.С. выступил с докладом на научном семинаре кафедры микро- и наноэлектроники СПбГЭТУ «ЛЭТИ» 11 января 2017 г. Результаты работы получили положительную оценку. Отзыв на диссертацию утвержден на заседании кафедры микро- и наноэлектроники СПбГЭТУ «ЛЭТИ» 23.01.2017 протокол №1/17.

Зав. кафедрой микро- и наноэлектроники  
СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

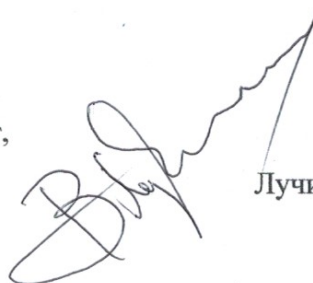
Доктор технических наук, профессор

e-mail: [cmid\\_leti@mail.ru](mailto:cmid_leti@mail.ru)

телефон кафедры: 234-31-64

Почтовый адрес: 197376, Санкт-Петербург,

ул. Профессора Попова, д. 5



Лучинин В.В.

Зам. зав. кафедрой по научной работе

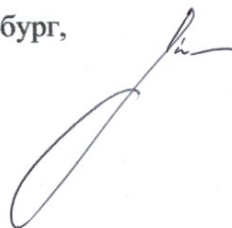
Доктор физико-математических наук, профессор,

e-mail: [vamoshnikov@mail.ru](mailto:vamoshnikov@mail.ru)

телефон кафедры: 234-31-64

Почтовый адрес: 197376, Санкт-Петербург,

ул. Профессора Попова, д. 5



Мошников В.А.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)  
ул. Профессора Попова, 5, С.-Петербург, 197376  
Тел.: (812) 346-44-87 Факс: (812) 346-27-58  
E- mail: [eltech@eltech.ru](mailto:eltech@eltech.ru) <http://eltech.ru>