_____ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА Наноматериалов =

УДК 543.27

ТЕОРИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ НА НАНОУРОВНЕ СЛОЕВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ К ГАЗАМ-ВОССТАНОВИТЕЛЯМ

© 2019 г. В. Л. Боднева¹, М. А. Кожушнер^{1*}, В. С. Посвянский¹, Л. И. Трахтенберг^{1, 2}

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия ²Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия

**E-mail: kozhushner@gmail.com* Поступила в редакцию 04.04.2018; после доработки 04.04.2018; принята в печать 20.04.2018

Развита теория сенсорного отклика на газы-восстановители структурированных на наноуровне полупроводниковых оксидов с большой концентрацией электронов в зоне проводимости (на примере In_2O_3). Распределение зарядов в наночастицах определяется функциональной связью плотности отрицательных и положительных зарядов внутри наночастиц и электронов на их поверхности. Захват электронов проводимости адсорбированными атомами кислорода вызывает перераспределение электронов в наночастицах, так что приповерхностная плотность электронов и проводимость системы уменьшаются. При этом изменяются также и условия реакций ассоциации-диссоциации молекул кислорода на поверхности. При адсорбции газов-восстановителей (H_2 , CO) ионы атомарного кислорода вступают с ними в реакцию, электроны освобождаются и уходят в объем наночастицы. Проводимость системы возрастает, что соответствует сенсорному эффекту. Построена кинетическая схема химических реакций, отвечающая описанной выше картине, решены соответствующие уравнения. В результате найдены теоретические зависимости чувствительности сенсора от температуры и давления водорода, которые неплохо качественно и количественно согласуются с экспериментальными кривыми.

Ключевые слова: сенсоры, проводимость, оксид индия, полупроводники, структурированные на наноуровне оксиды, атомы и молекулы кислорода, кинетическая схема, наночастица. **DOI:** 10.1134/S0207401X19010060

введение

В настоящее время механизм кондуктометрического сенсорного эффекта хорошо известен [1-7]. В качестве чувствительного слоя используются структурированные на наноуровне пленки оксидов металлов, которые являются полупроводниками с донорами – вакансиями с мелкими уровнями. В результате при достаточно высоких температурах возникает заметная концентрация электронов проводимости. На воздухе молекулы кислорода адсорбируются на поверхности наночастиц и диссоциируют, а атомы кислорода эффективно захватывают заметную часть электронов проводимости из объема наночастицы. Это приводит к образованию на поверхности наночастицы отрицательно заряженного слоя. При этом проводимость пленок на воздухе по сравнению с вакуумом сильно уменьшается.

Молекулы газа-восстановителя адсорбируются на поверхности наночастиц и вступают в реакции с адсорбированными ионами кислорода. Продукты реакций уходят с поверхности в окружающую среду, а электроны перемещаются в объем наночастицы. Поверхностная плотность электронов в ловушках падает, плотность электронов проводимости возрастает, и, как следствие, проводимость пленки увеличивается, что и обуславливает сенсорный эффект.

В зависимости от плотности электронов в материале сенсоров их можно разделить на два класса. К первому классу относятся сенсоры с низкой плотностью электронов проводимости, так что на одну наночастицу приходится порядка одного электрона. В этом случае отрицательно заряженный слой на поверхности наночастиц отсутствует и только концентрация электронов проводимости определяет ток в образце. Примером чувствительного слоя сенсора 1-го класса является оксид олова. В работах [6, 8] развита теория сенсорного эффекта в сенсорах 1-го класса и для SnO₂-сенсоров получены зависимости их чувствительности к водороду от температуры, среднего размера наночастиц в сенсорной пленке и концентрации водорода. Эти теоретические зависимости находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами [8–11].

Ко второму классу относятся сенсоры с высокой плотностью электронов проводимости, например оксид индия, где на одну наночастицу чувствительного слоя приходится много электронов. Простая оценка показывает, что на одну наночастицу диаметром d = 100 нм приходится $(\pi/6)d^3n_c \le 10^4$ электронов, и много электронов захватывается поверхностными ловушками – адсорбированными атомами О. При адсорбции газа-восстановителя, вследствие его реакций с отрицательно заряженными ионами кислорода, их плотность заметно уменьшается. Электроны возвращаются в зону проводимости, что приводит к увеличению проводимости пленки.

В ряде работ (см., например, [12–15]) были построены различные приближения теории сенсорного эффекта, однако они не лишены недостатков. В этих статьях рассматривается идеализированная плоская граница между наночастицами, где поверхностная плотность зарядов никак не связана с плотностью электронов проводимости внутри наночастицы. Это противоречит очевидной зависимости числа электронов в поверхностных ловушках от полного числа электронов проводимости в наночастице. В работах [16, 17] изучалось распределение электронов в сферических полупроводниковых наночастицах. При этом, однако, плотность поверхностных зарядов задавалась произвольно и положительные заряды считались неподвижными и распределенными равномерно. Как показано в работе [18], последнее предположение приводит к ошибкам в несколько порядков в определении величины плотности электронов проводимости вблизи поверхности наночастицы.

Кроме того, так как адсорбаты – ловушки электронов на поверхности расположены примерно равномерно, то при большом числе захваченных электронов можно считать, что поверхность шарообразной частицы также заряжается равномерно. Тогда, согласно теореме Гаусса, поле от этого заряда внутри наночастицы равно нулю. Поле вне наночастицы вследствие ее электронейтральности также будет равно нулю. Следовательно, в случае достаточно больших концентраций электронов проводимости влияние поверхностного заряженного слоя должно рассчитываться с учетом распределения всех зарядов внутри наночастицы. Такая задача была решена [18]. Распределения электронов проводимости, положительных зарядов и число электронов в поверхностных ловушках были получены при минимизации полной свободной энергии системы для различных температур и размеров наночастицы при единственной свободной величине - поверхностной

концентрации атомов кислорода. Ясно, что эта величина зависит от внешних условий — плотности, состава и температуры окружающей атмосферы.

Именно это предположение, т.е. то, что поверхностная концентрация нейтральных атомов кислорода является функцией только плотности газов в атмосфере и характеристик поверхности наночастицы, легло в основу теории сенсоров 2-го типа, развитой в статье [19]. В отличие от [19], в представленной работе учтено, что химические реакции на поверхности связаны с поверхностными зарядами, плотность которых функционально определяется зарядовым состоянием всей наночастицы. Зависящая от радиальной координаты плотность зарядов и поверхностная плотность атомов кислорода связаны друг с другом и входят в единый функционал свободной энергии, минимум которого определяет эти величины.

В результате получена чувствительность сенсора на основе оксида индия при различных давлениях водорода и температурах. Проведено сопоставление с экспериментально полученными зависимостями чувствительности от температуры и давления водорода.

СЕНСОРНЫЙ ЭФФЕКТ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Электронов в наночастице

Ток в структурированной на наноуровне пленке, естественно, протекает в области контактов между частицами. Поэтому проводимость контактов, площадь которых существенно меньше площади сечения пленки, и определяет полную проводимость сенсора. При обычных напряжениях, приложенных к сенсорной пленке, при проведении измерений внешнее электрическое поле много меньше полей внутри наночастицы. Поэтому в первом порядке малости по внешнему полю токи можно рассчитывать при равновесном распределении зарядов в соседних наночастицах, где химический потенциал сдвинут на величину разности потенциалов между этими частицами. Ток из одной наночастицы в другую пропорционален разности потенциалов между ними и приповерхностной равновесной плотности электронов проводимости в наночастицах, $n_c(R, T)$, где R — радиус наночастицы. Таким образом, проводимость пленки пропорциональна $n_c(R, T)$ в наночастицах, составляющих пленку.

Чувствительность сенсора — это отношение проводимости пленки в присутствии водорода с давлением $P_{\rm H_2}$ к проводимости без него, что отвечает отношению соответствующих приповерхностных плотностей электронов проводимости в наночастицах:

$$\Theta(T; P_{\rm H_2}) = \frac{n_c(R; T; P_{\rm H_2})}{n_c(R; T; 0)}.$$
 (1)

Атомы кислорода захватывают заметную часть электронов проводимости, что приводит к перераспределению электронов и ионов внутри наночастицы, а так как проводимость определяется концентрацией электронов у поверхности, то проводимость и адсорбция атомов кислорода связаны. Для определения сенсорного эффекта из условия равновесия кислорода на поверхности наночастицы и в окружающей атмосфере необходимо найти его концентрацию в отсутствие водорода, $n_{\rm O}(0)$, и в его присутствии, $n_{\rm O}(P_{\rm H_2})$. Затем нужно рассчитать $n_c(R; T, 0)$ и $n_c(R; T, P_{\rm H_2})$, соответственно, и по формуле (1) получить величину чувствительность сенсора.

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕНСОРНОГО ОТКЛИКА

Для получения величины плотности электронов в полупроводниковой наночастице с большой концентрацией электронов проводимости (например, из оксида индия), как и в работе [18], минимизируем свободную энергию

$$F = F_1 + F_2 + F_3 + F_4 \tag{2}$$

зарядовой системы этой наночастицы. Здесь F_1 – свободная энергия электронов проводимости, F_2 – потенциальная энергия взаимодействия всех отрицательных и положительных зарядов наночастицы, F_3 – свободная энергия, связанная с положительно заряженными ионизованными донорами и F_4 – свободная энергия электронов на адсорбированных атомах кислорода. Первые три члена в выражении (2) определены и подробно описаны ранее [18]. Что касается члена F_4 , то он имеет более сложный по сравнению с приведенным в работе [18] вид:

$$F_{4} = -N_{\rm o}^{-}(\varepsilon_{\rm o} + kT \ln 2) - KT \left[N_{\rm o}(N_{\rm o}^{-}) \ln \frac{N_{\rm o}(N_{\rm o}^{-})}{N_{\rm o}(N_{\rm o}^{-}) - N_{\rm o}^{-}} + N_{\rm o}^{-} \ln \frac{N_{\rm o}(N_{\rm o}^{-}) - N_{\rm o}^{-}}{N_{\rm o}^{-}} \right],$$
(3)

где ε_0 — энергия связи электрона на ионе O⁻; $N_0(N_0^-)$ — полное число адсорбированных атомов кислорода, которое из-за невозможности рекомбинации отрицательно заряженных ионов кислорода явным образом зависит от их числа на поверхности. Плотность атомов кислорода на поверхности и сохранение полного заряда в наночастице в силу их сферической формы определяются равенствами

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 38 № 1 2019

$$n_{\rm O}(\bar{n_{\rm O}}) = N_{\rm O}(N_{\rm O})/4\pi R^2,$$
 (4)

$$N_{\rm O}^{-} = \int_{0}^{\kappa} 4\pi r^{2} [n_{+}(r) - n_{c}(r)] dr.$$
 (4a)

Свободная энергия *F* должна быть минимизирована по трем независимым переменным: $n_+(r)$, $n_c(r)$ и $N_{\rm O}^-$, с учетом полной нейтральности наночастицы (4a). В качестве независимых переменных в полной свободной энергии можно использовать $n_+(r)$, $n_c(r)$ и $N_{\rm O}$, если в выражение (3) подставить функцию $N_{\rm O}^-(N_{\rm O})$, которая получается из решения приведенных ниже уравнений (5)–(7). Видно, что плотность адсорбированных атомов О определяется зарядовым состоянием всей наночастицы.

Аналогично работе [18] распределение зарядов получается из решения уравнений, которые можно найти при минимизации полной свободной энергии *F* зарядовой системы наночастицы. Уравнения решаются в предположении, что донорные центры равномерно распределены по частице, а электронные ловушки — адсорбированные атомы кислорода — по сферической поверхности. Поверхностная плотность атомов кислорода является квазистационарной в условиях адсорбции—десорбции газов и химических реакций на поверхности наночастицы.

Для расчета концентраций молекул водорода, а также молекул и атомов кислорода на поверхности наночастиц, запишем брутто-уравнения для стационарных концентраций:

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = K_{O_2}^{ad} \left(1 - n_{O_2} / n_{O_2}^{lim}\right) - K_{O_2}^{des} n_{O_2} - K_{dis} n_{O_2} \left(1 - n_O / n_O^{lim}\right) + K_{rec} \left[(n_O)^2 - n_O n_O^-\right] - (5) - 2K_{HO} n_O n_{H_2} = 0,$$

$$\frac{dn_{\rm O}}{dt} = 2K_{dis}n_{\rm O_2}\left(1 - n_{\rm O}/n_{\rm O}^{lim}\right)^2 -$$

$$- 2K_{rec}\left[\left(n_{\rm O}\right)^2 - n_{\rm O}\bar{n_{\rm O}}\right] - K_{\rm HO}n_{\rm O}\left(P_{\rm H_2}\right)n_{\rm H_2} = 0,$$
(6)

$$\frac{dn_{\rm H_2}}{dt} = K_{\rm H_2}^{ad} \left(1 - n_{\rm H_2} / n_{\rm H_2}^{lim} \right) -$$

$$- K_{\rm HO} n_{\rm O} n_{\rm H_2} - 2K_{\rm HO} n_{\rm O_2} n_{\rm H_2} = 0.$$
(7)

Здесь $n_{\rm H_2}$, $n_{\rm O_2}$ и $n_{\rm O}$ – соответственно концентрации адсорбированных молекул водорода, а также молекул и атомов кислорода;

$$K_{O_2}^{ad} = \frac{1}{4} \tilde{n}_{O_2} \sqrt{\frac{3kT}{m_{O_2}}} \alpha_{O_2} \quad \text{i} \quad K_{O_2}^{des} = v_{O_2} \exp\left\{-\frac{\varepsilon_{des}}{kT}\right\}$$

— константы адсорбции и десорбции; $n_{O_2}^{lim}$ и n_{O}^{lim} — предельные плотности молекул и атомов кислорода на поверхности;

$$K_{dis} = v_{O-O} \exp\left\{-\frac{\varepsilon_{dis}}{kT}\right\} \times K_{rec} = a^2 v_O \exp\left\{-\frac{\varepsilon_a^O}{kT}\right\}$$

– константы диссоциации и рекомбинации, где v_{O-O} – частота межатомных колебаний в адсорбированной молекуле кислорода, ε_{dis} – энергия диссоциации адсорбированной молекулы кислорода, ε_a^O , v_O и a – энергия связи атома O в адсорбционной яме, частота колебаний в ней и средняя длина прыжка атома O по поверхности, соответственно; m_{O_2} и \tilde{n}_{O_2} – масса молекулы кислорода и плотность молекул в воздухе; α_{O_2} – коэффициент прилипания к поверхности наночастицы;

$$K_{\rm H_2}^{ad} = \frac{1}{4} \tilde{n}_{\rm H_2} \sqrt{\frac{3kT}{m_{\rm H_2}}} \alpha_{\rm H_2}$$

– константа адсорбции водорода, пропорциональная плотности водорода в воздухе $(\tilde{n}_{\rm H_2})$, $m_{\rm H_2}$ – масса молекулы H₂, а $n_{\rm H_2}^{lim}$ – половина предельной концентрация атомов H на поверхности (полагаем, что молекула H₂ сразу диссоциирует на атомы при адсорбции), $\alpha_{\rm H_2}$ – коэффициент прилипания при ударе молекулы о поверхность;

$$K_{\rm HO} = a_{\rm H}^{\prime 2} v_{\rm H} \exp\left\{-\frac{\varepsilon_{\rm H}}{kT}\right\}$$

 брутто-константа реакций образования молекул воды, где a'_H – характерная длина прыжка атома Н вдоль поверхности; є_H и v_H – энергия связи и частота колебаний атома Н в локальной яме.

Четвертое слагаемое в уравнении (5), или второе слагаемое в (6), соответствующее рекомбинации атомов кислорода, требует особого рассмотрения. Атомы О на поверхности могут оставаться нейтральными или, захватив электрон из объема наночастицы, превратиться в О⁻. В рекомбинации могут участвовать или два нейтральных атома, или нейтральный атом с ионом. Два иона не могут рекомбинировать из-за кулоновского отталкивания. Таким образом, рекомбинационный член в уравнениях (5), (6) должен выглядеть как $K_{rec} \left[\left(n_{\rm O}^0 \right)^2 + n_{\rm O}^0 \bar{n_{\rm O}} \right]$, где $n_{\rm O}^0$ – плотность нейтральных атомов кислорода (здесь сделано предположение, что константы рекомбинации K_{rec} для разных пар приблизительно одинаковы). Учитывая, что $n_{\rm O} = n_{\rm O}^0 + n_{\rm O}^-$, получаем выражение для реком-бинационного члена в уравнениях (5), (6).

Молекулы водорода быстро и необратимо диссоциируют на атомы, энергия связи которых с поверхностью очень велика, поэтому мы не учитываем десорбции водорода. Получающиеся в результате весьма экзотермичных реакций молекулы воды быстро уходят с поверхности, поэтому можно не учитывать обратных реакций распада этих молекул. Стационарная поверхностная плотность водорода, так же как и плотность адсорбироанного кислорода, определяется зарядовой структурой всей наночастицы.

В результате решения уравнений (5)-(7) мы получаем выражение для $n_{\rm O}(n_{\rm O}; P_{\rm H_2})$, которое нужно подставить в формулу (3). Минимизируя свободную энергию системы, находим распределение электронов проводимости и потенциала по наночастице в присутствии водорода, а также значение приповерхностной плотности электронов $n_c(R;T, P_{H_2})$ – числитель в формуле (1). Для рассмотрения процессов на поверхности наночастицы в отсутствие водорода в уравнениях (5)-(7) следует положить $n_{\rm H_2} = 0$. Решив получившиеся уравнения, находим функцию $n_{\rm O}(n_{\rm O}^-;0)$, которую также подставляем в формулу (3). Далее аналогично тому, как это делалось выше, получаем значение $n_c(R;T,0)$ — знаменатель из формулы (1) и как результат – измеряемую величину чувствительности сенсора.

ЗАВИСИМОСТЬ СЕНСОРНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Расчеты были проведены для наночастицы In₂O₃ с радиусом 35 нм — это средний радиус наночастиц сенсора в эксперименте [19]. Энергетические параметры In₂O₃ и плотность доноров, входящие в выражение для свободной энергии, известны из измерений проводимости в вакууме и на воздухе: $\varepsilon_v = 1.1 \cdot 10^{-2}; \varepsilon_0 = 2 \cdot 10^{-2}; n_d = 1.25 \cdot 10^{-7}$ [20] (здесь и далее значения всех величин даны в атомных единицах). Однако большинство параметров в уравнениях химического равновесия на поверхности (5)-(7) неизвестно, и строго определить величину $\Theta_{theor}(T; P_{H_2})$ и сравнить ее с экспериментальными кривыми $\Theta_{exp}(T; P_{H_2})$ из работы [19] (см. рис. 1) невозможно. Поэтому параметры подбирались так, чтобы минимизировать: 1) разницу в значениях расчетной и экспериментальной температуры, при которых получаются максимальные значения Θ_{exp} и Θ_{theor} , соответствующие $P_{\rm H_2} = 1100$ ppm и $P_{\rm H_2} = 120$ ppm; 2) разницу в величинах расчетной и экспериментальной максимальной чувствительности при этих значениях водородных концентраций.

В результате получились следующие значения параметров, при которых были рассчитаны зависимости $\Theta_{theor}(T, P_{H_2}^i)$, $v_0 = 4 \cdot 10^{-3}$; $v_{O-O} = 7 \cdot 10^{-3}$; $v_{O_2} = 2 \cdot 10^{-4}$; $n_{O_2}^{lim} = 7 \cdot 10^{-3}$; $n_{H_2}^{lim} = 7.5 \cdot 10^{-2}$; $n_O^{lim} = 7.4 \cdot 10^{-5}$; a = 13; $\alpha_{O_2}(T) = -\beta_0 T + \gamma_0$, где $\beta_0 =$

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 38 № 1 2019



Рис. 1. Экспериментальная зависимость сенсорной чувствительности к водороду, Θ , от температуры для различных давлений последнего: $I - P_{\text{H}_2} = 120 \text{ ppm}, 2 - P_{\text{H}_2} = 260 \text{ ppm}, 3 - P_{\text{H}_2} = 570 \text{ ppm}, 4 - P_{\text{H}_2} = 1100 \text{ ppm}.$

= $-3.64 \cdot 10^{-7}$, $\gamma_0 = -1.05 \cdot 10^{-4}$; $\alpha_{H_2}(T) = -\beta_1 T + \gamma_1$, где $\beta_1 = 1.29 \cdot 10^{-5}$, $\gamma_1 = 9.27 \cdot 10^{-3}$; $\varepsilon_{dis} = 5.2 \cdot 10^{-2}$; $\varepsilon_{des} = 3.1 \cdot 10^{-2}$; $\varepsilon_a^{O} = 3.08 \cdot 10^{-2}$; $\alpha_H^{'2} = 20$; $\nu_H = 0.027$; $\varepsilon_H = 0.052$.

Как видно из сравнения рис. 1 и 2, теория дает достаточно близкую к экспериментальной зависимость чувствительности от температуры и концентрации водорода при разумных значениях неизвестных параметров. Так, близки к экспериментальным значениям температуры максимальной чувствительности при разных давлениях водорода. Так же, как в эксперименте, максимумы теоретических кривых сдвинуты в сторону понижения температуры при уменьшении давления водорода. В реальном сенсоре наблюдается значительный разброс размеров наночастиц, а в расчете был использован средний радиус. Поэтому можно считать, что развитая нами теория сенсорной чувствительности правильно описывает процессы в структурированном на наноуровне сенсоре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе развита теория сенсорного отклика структурированных на наноуровне сенсоров 2-го рода на газы-восстановители, т.е. сенсоров с большим числом электронов проводимости в одной наночастице. Приповерхностная плотность электронов в наночастицах определяет проводимость сенсора. Эта плотность тем меньше, чем



Рис. 2. Теоретическая зависимость сенсорной чувствительности к водороду, Θ , от температуры для различных давлений последнего. Обозначения те же, что и на рис. 1.

больше электронных ловушек — атомов кислорода на поверхности. Если водород есть в воздухе, то он адсорбируется на поверхности сенсора и взаимодействует с кислородом. При этом число электронных ловушек уменьшается, а плотность электронов проводимости у поверхности растет, а значит растет проводимость сенсорной пленки. Расчет равновесной плотности электронов в наночастице проводится путем минимизации полной свободной энергии системы.

Количество атомов кислорода на поверхности задается брутто-реакциями адсорбции-десорбции молекул кислорода и их диссоциации-рекомбинации на атомы – ловушки электронов. Невозможность рекомбинации двух ионов О-, число которых определяется зарядовой структурой всей наночастицы, а не только ее поверхности, приводит к необычному явлению - поверхностная плотность адсорбированных атомов кислорода зависит не только от свойств поверхности, но и от распределения зарядов по всей наночастице. Другими словами, в данной работе удалось учесть взаимное влияние зарядовой структуры внутри наночастицы и отрицательного заряда на ее поверхности. Эта взаимосвязь, в свою очередь, оказывает влияние и на поверхностную плотность атомов и молекул водорода, и в конечном счете на сенсорный эффект.

Кривые температурной зависимости чувствительности сенсоров для различных концентраций водорода, рассчитанные с учетом этих факторов, показывают хорошее качественное и неплохое количественное совпадения с экспериментальными кривыми при разумном подборе относительно небольшого числа параметров процессов, протекающих на поверхности наночастицы. Именно учет взаимного влияния отрицательного заряда на поверхности и распределения зарядов внутри наночастицы обеспечивает заметное улучшение согласия теории и экспериментальных данных по сравнению с работой [19].

Дальнейшее развитие теории сенсорных процессов связано с описанием работы сенсоров на основе смешанных оксидов. Именно такие сенсоры демонстрируют наилучшие эксплуатационные характеристики, причем в качестве основы чувствительного слоя, как правило, используется оксид In_2O_3 [21, 22], содержащий большую концентрацию электронов в зоне проводимости. Теории сенсорных свойств этого оксида как раз и посвящена данная статья.

Работа поддержана в рамках государственного задания 0082-2018-0003 (регистрационный номер АААА-А18-118012390045-2) и Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 16-29-05138 офи_м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Barsan N., Weimar U. // J. Phys. Cond. Mat. 2003. V. 15. P. R813.
- 2. Kohl D. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. R125.
- Schierbaum K., Weimar U., Gopel W., Kowalkowski R. // Sens. Actuators, B. 1991. V. 3. P. 205.
- 4. Yamazoe N. // Ibid. 2005. V. 108. P. 2.

- 5. Yamazoe N., Shimanoe K. // Ibid. 2009. V.138. P. 100.
- Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I., Landerville A.C., Oleynik I.I. // J. Phys. Chem. C. 2013. V.117. P. 11562.
- Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. // Sens. Actuators, B. 2017. V. 240. P. 613.
- Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I., Bodneva V.L. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 11440.
- Ahlers S., Muller G., Doll. T. // Sens. Actuators, B. 2005. V. 107. P. 587.
- Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F. et al. // Ibid. 2012. V. 169. P. 32.
- 11. Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. // Ibid. 1991. V. 3. P. 147.
- 12. *Barsan N., Weimar U. //* J. Electroceram. 2001. V. 7. P. 143.
- Yamazoe N., Shimanoe K. // Sens. Actuators, B. 2008. V. 128. P. 566.
- 14. Yamazoe N., Shimanoe K. // Ibid. 2011. V. 154. P. 277.
- 15. Yamazoe N., Shimanoe K. // Ibid. 2011. V. 158. P. 28.
- Malagu C., Guidi V., Stefancich M., Carotta M.C., Martinelli G. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 808.
- Zaretskiy N., Menshikov L.I., Vasiliev A.A. // Sens. Actuators, B. 2012. V. 170. P. 148.
- Kozhushner M.A., Lidskii B.V., Oleynik I.I., Posvyanskii V.S., Trakhtenberg L.I. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 16286.
- Kozhushner M.A., Bodneva V.L., Oleynik I.I. et al. // Ibid. 2017. V. 121. P. 6940.
- Trakhtenberg L.I., Astapenko V.A., Sakhno S.V. et al. // Ibid. 2016. V. 120. P. 23851.
- Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Белышева Т.В. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 90.
- 22. Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Белышева Т.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 76.