

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ПРОВОДЯЩИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. Г. Н. Герасимов¹, В. Ф. Громов¹, М. И. Иким^{1*}, Л. И. Трахтенберг^{1, 2}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: ikim1104@rambler.ru

Поступила в редакцию 28.04.2021;

после доработки 14.05.2021;

принята в печать 20.05.2021

Рассмотрена взаимосвязь структуры и свойств структурированных на наноуровне кондуктометрических сенсоров на основе бинарных смесей металлоксидов при детектировании газов-восстановителей в окружающей среде. Сенсорный эффект в таких системах определяется хемосорбцией молекул кислорода и детектируемого газа на поверхности металлоксидных каталитически активных частиц, переносом продуктов реакций на богатые электронами наночастицы и последующими реакциями. Особое внимание уделено допированию наночастиц чувствительного слоя. В частности, обсуждается влияние допирования на концентрацию кислородных вакансий, активность кислородных центров и адсорбционные свойства наночастиц. Кроме того, проанализирована роль гетерогенных контактов.

Ключевые слова: кондуктометрический сенсор, структурированные на наноуровне металлоксиды, допирование, электронная и химическая сенсбилизация, восстановительные газы.

DOI: 10.31857/S0207401X21110030

ВВЕДЕНИЕ

Основными качествами, которыми должны обладать используемые в различных областях сенсоры, являются их высокая чувствительность к анализируемым веществам даже при их концентрации на уровне ppb, быстрое действие, а также стабильность. В настоящее время наиболее широко распространены отвечающие таким требованиям кондуктометрические химические сенсоры, в качестве чувствительного слоя которых используют полупроводниковые оксиды металлов с кристаллами наноразмера. Такие датчики надежны и просты в изготовлении и находят применение как в быту, так и на производстве для мониторинга окружающей среды, в медицине и в других приложениях, в частности для детектирования аммиака на хладокомбинатах, метана в шахтах и монооксида углерода в выхлопных газах [1–3]. Малые размеры и относительно низкая стоимость позволяют использовать их также и в качестве персональных сенсоров.

Работы по созданию кондуктометрических химических сенсоров начались в 50–60-х годах прошлого века, когда было показано, что при температурах $\sim 400^\circ\text{C}$ оксиды металлов изменяют свое

удельное сопротивление при воздействии на них различных химических соединений (см., например, обзор [4], где процитированы эти статьи). Вскоре после этого появились сенсорные устройства типа сенсоров “Taguchi” на основе оксида олова [5]. В дальнейшем работы в этом направлении были посвящены в основном расширению ассортимента металлоксидных систем, обладающих сенсорными свойствами, и выяснению особенностей механизма действия этих систем (обсуждение работ этого направления представлено, в частности, в обзорах [3, 6, 7]).

Детектирование восстановительных соединений металлоксидными сенсорами основано на том, что их чувствительный слой содержит хемосорбированный кислород, захватывающий электроны из зоны проводимости полупроводниковых наночастиц. При этом на поверхности этих частиц могут образовываться кислородные анионные центры, такие как O^- , O^{2-} , O_2^- . Структура и концентрация кислородных центров зависит от температуры хемосорбции [8, 9].

Учитывая принятую в настоящее время модель сенсорного процесса при детектировании восста-

новительных соединений, можно считать, что сенсорный эффект определяется двумя процессами: адсорбцией анализируемых соединений и кислорода на поверхности частиц металлоксидного сенсора и реакцией адсорбированных соединений с кислородными центрами O^- на этой поверхности. Главным недостатком однокомпонентных полупроводниковых сенсоров является их низкая селективность детектирования соединений одного типа, в частности различных восстановительных газов. Вместе с тем селективность, а также чувствительность кондуктометрических сенсоров улучшаются при использовании многокомпонентных композитных систем, в которых сочетаются металлоксиды с различными электронными характеристиками и химическими свойствами (см., например, [10–15]). При этом следует различать введение небольших концентраций допирующих оксидов [10, 15, 16] и ситуацию, когда используются их соизмеримые концентрации [11, 17–20]. Во втором случае в некоторых работах проводилось целенаправленное сочетание наночастиц в соизмеримых концентрациях богатого электроном оксида (In_2O_3) и каталитически активных SnO_2 [18], ZnO [19] и CeO_2 [20]. Такое сочетание оказалось весьма продуктивным – чувствительность сенсора возрастала в разы. Следует отметить также статьи [21–25], где отмечалось заметное влияние состава на проводящие свойства композита.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке и изучению структурированных на наноуровне бинарных металлоксидных сенсорных систем, тем более что кондуктометрические полупроводниковые сенсоры, состоящие из металлоксидных кристаллических наночастиц, являются наиболее распространенным средством детектирования различных примесей в атмосфере. Сенсорный эффект при детектировании газовосстановителей в рассматриваемых структурированных на наноуровне системах зависит от двух факторов [26, 27]. Первый из них (*receptor function*) – хемосорбция детектируемого газа и кислорода на поверхности отдельных металлоксидных частиц, которая определяется физико-химическими свойствами частиц, и последующее взаимодействие хемосорбированного газа с кислородными центрами (сенсорная реакция). Второй фактор (*transducer function*) – трансформация электронного состояния частиц, происходящая в результате сенсорной реакции, которая приводит к изменению проводимости чувствительного слоя. В смешанной металлоксидной системе, состоящей из компонентов с различными электронными и физико-химическими свойствами, оба фактора сенсорного процесса зависят от взаимодействия между компонентами, что открывает дополнительные возможности для повышения эффективности сенсорной системы.

Обсудим, какие виды взаимодействия реализуются в смешанных системах оксидов. Подавляющее большинство металлоксидов являются ионными соединениями, поэтому в композите возможен переход ионов металла одного компонента в наночастицы другого (допирование наночастиц). Такое допирование происходит главным образом при синтезе наноразмерных кристаллов композита и приводит к изменению структуры и свойств наночастиц.

Кроме того, следует учитывать контакты между полупроводниковыми наночастицами различного размера и электронной структуры, приводящие, в частности, к переносу электронов между частицами и взаимозарядению контактирующих наночастиц [28, 29]. В условиях взаимодействия сенсора с молекулами анализируемого газа возможен также перенос хемосорбированных молекул и продуктов их реакций с металлоксидом (в частности, таких активных продуктов, как атомы или радикалы) между контактирующими наночастицами компонентов (спилловер). Конечно, разделение композитов по типу взаимодействия между компонентами является условным, поскольку изменение структуры наночастиц вследствие допирования одного металлоксидного композита ионами другого может в значительной степени влиять на процессы, протекающие при контактах наночастиц.

Отметим, что описание сенсорного эффекта во многом базируется на распределении электронов в полупроводниковых наночастицах [12, 30]. При этом также необходимо учитывать различные механизмы взаимодействия наночастиц [31]. Что касается сенсорного эффекта, то его теория в однокомпонентных системах развита в работах [32–34]. Там же дано сравнение с экспериментальными данными.

В обзоре рассмотрено взаимодействие между компонентами структурированных на наноуровне полупроводниковых композитов в зависимости от структуры и химических свойств металлоксидов, а также от метода их формирования. Основное внимание уделено влиянию такого взаимодействия на химические процессы, определяющие эксплуатационные свойства композитных сенсоров при детектировании восстановительных газов в атмосфере.

СТРУКТУРА ЧАСТИЦ В КОМПОЗИТАХ

Взаимодействие компонентов бинарной металлоксидной системы может приводить к внедрению катионов одного металлоксида в кристаллические наночастицы другого компонента (допирование). В результате происходит замещение ионов в решетке частиц с образованием соответствующего твердого раствора, что в конечном итоге может оказывать

существенное влияние на сенсорные свойства композита. Это наблюдается в процессе формирования композитов при совместном осаждении компонентов из растворов, содержащих смесь солей или металлоорганических прекурсоров [14], а также при импрегнировании кристаллов одного металлоксида раствором соли другого металла с последующей термообработкой импрегнированных образцов [10, 35].

Влияние такого замещения ионов в кристаллических наночастицах металлоксидов на их свойства зависит от размера и валентности ионов металла. Различают изовалентное допирование, при котором валентности основных ионов, составляющих решетку кристалла, и допирующих ионов одинаковы, и гетеровалентное допирование, когда валентности металлов различны.

Изовалентное допирование

При изовалентном допировании изменения структуры и свойств частиц обусловлены деформациями связей в решетке при замещении основных ионов решетки допирующими ионами того же заряда, но другого размера и с другими электронными характеристиками. Энергия ионных связей в решетке металлоксидного кристалла, E_{MO} , зависит от поверхностной плотности заряда катионов металла в решетке и увеличивается с уменьшением размера катионов.

Так, величина E_{MO} увеличивается в результате сжатия решетки кристаллов, наблюдаемого при частичном (в интервале концентраций 0–15 вес.%) замещении ионов In^{3+} (радиусом 0.80 Å) меньшими по размеру ионами Al^{3+} (радиусом 0.54 Å) в процессе формирования композита $In_2O_3-Al_2O_3$ [36]. Это приводит к снижению суммарной концентрации кислородных вакансий в объеме и на поверхности и, соответственно, электронов проводимости в нанокристаллах композита [37]. Методом фотолюминесценции было установлено, что концентрация кислородных вакансий уменьшается также в результате сжатия решетки нанокристаллов SnO_2 при допировании их ионами Ti^{4+} (радиусом 0.64 Å) [38]. В то же время уменьшение E_{MO} в результате расширения решетки при замещении в композитах $La_2O_3-In_2O_3$ 5% ионов In^{3+} более крупными ионами La^{3+} (радиусом 1.03 Å) [39, 40] сопровождается повышением концентрации кислородных вакансий [41] и увеличением проводимости композита [42].

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при внедрении допирующих ионов, таких как Al^{3+} и La^{3+} , в нанокристаллы In_2O_3 содержание хемосорбированного кислорода на поверхности этих нанокристаллов возрастает [36, 39, 40, 42]. Это указывает на увели-

чение числа центров хемосорбции кислорода, которыми являются поверхностные кислородные вакансии. Вакансии содержат ионы металла, не полностью координированные с ионами кислорода решетки металлоксида и потому обладающие повышенным сродством к молекулам кислорода и другим агентам в газовой фазе. Хемосорбция молекул кислорода на кислородных вакансиях приводит к диссоциации O_2 и образованию анион-радикалов O^- [43], которые являются активными центрами сенсорной реакции.

Интересно, что число поверхностных кислородных вакансий в допированных ионами Al^{3+} нанокристаллах In_2O_3 увеличивается во всех случаях замещения основных ионов решетки, даже при снижении общего числа вакансий [36]. Это можно, по-видимому, объяснить различиями структур поверхностного слоя и более глубоких слоев кристалла.

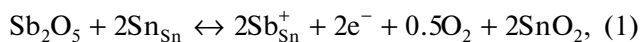
Действительно, встраивание ионов меньшего размера приводит не только к сжатию решетки и уменьшению числа вакансий в относительно глубоких слоях нанокристалла, но также к дополнительному нарушению структуры поверхности и, соответственно, к увеличению числа поверхностных вакансий. В случае же встраивания ионов большего размера растет число вакансий и в объеме, и на поверхности. Следовательно, при любом нарушении регулярности структуры наноразмерного объекта концентрация активных центров на поверхности, а вместе с ней и чувствительность сенсора будут увеличиваться.

Рост содержания хемосорбированного кислорода на поверхности нанокристаллов In_2O_3 , обусловленный их изовалентным допированием ионами Al^{3+} и La^{3+} , приводит к увеличению сенсорного эффекта при детектировании различных восстановительных газов, особенно сероводорода и кислородсодержащих органических соединений (формальдегида, этанола, ацетона и т.п.) [36, 39, 40, 42]. Увеличение сенсорного эффекта при детектировании соединений такой природы происходит также в результате изовалентного допирования SnO_2 ионами Ti^{4+} [44, 45].

Гетеровалентное допирование

Несмотря на изменение сенсорного эффекта, наблюдаемое при изовалентном допировании, основное внимание исследователей обращено на гетеровалентное допирование металлоксидных нанокристаллов, которое гораздо более эффективно для повышения чувствительности и селективности сенсоров. В этом случае при формировании композитов ионы одного металлоксидного компонента, переходя в наночастицы другого, вызывают перераспределение зарядов, связанное с перемещением ионов между компонентами композита.

Образование и исчезновение кислородных вакансий при гетеровалентном замещении ионов Sn^{4+} ионами Sb^{5+} в процессе формирования композита $\text{SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5$ из растворов солей олова и сурьмы приводит к повышению проводимости композита по сравнению с SnO_2 [46]. Этот процесс описывается уравнением



где Sn_{Sn} и Sb_{Sn}^+ — ионы Sn^{4+} и Sb^{5+} в решетке SnO_2 , а e^- — электроны проводимости SnO_2 , компенсирующие положительный заряд центров Sb_{Sn}^+ . Ион Sb^{5+} , замещающий ион Sn^{4+} в решетке, образует донорный уровень вблизи зоны проводимости SnO_2 [46]. Повышение проводимости в этой системе объясняется появлением в нем дополнительных электронодонорных центров Sb_{Sn}^+ , что увеличивает концентрацию электронов проводимости.

Такое же явление имеет место в результате замещения In^{3+} на Sn^{4+} и образования донорных центров Sn_{In}^+ в кристаллах In_2O_3 при растворении SnO_2 в In_2O_3 [35, 47]. Отметим, что в спектрах рентгеновской дифрактометрии (XRD) композитов $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$, полученных методом импрегнирования и содержащих от 5 до 20 вес.% SnO_2 , наблюдаются только пики, относящиеся к наночастицам и наноразмерным кластерам In_2O_3 . Пики, соответствующие оксиду олова, отсутствуют. Это означает, что молекулы SnO_2 не формируют заметного количества отдельных нанокластеров, а в основном растворяются в наноразмерных объемах In_2O_3 . Кристаллы оксида индия окружены малыми кристаллическими наночастицами In_2O_3 размером 7 нм, которые образуются на поверхности более крупных кристаллов In_2O_3 при нарушениях их поверхности в процессе импрегнирования.

Ионы Sn^{4+} в небольших количествах растворяются в кристаллах In_2O_3 , расширяя при этом решетку In_2O_3 из-за появления дополнительного положительного заряда иона олова [35]. При этом дополнительные электроны, так же как и в (1), высвобождаются и переходят в зону проводимости. С увеличением концентрации SnO_2 проводимость системы возрастает и достигает максимума при концентрации 5–7 вес.%, которая в данном случае при формировании систем $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$ методом импрегнирования соответствует максимуму растворимости SnO_2 в наночастицах In_2O_3 . При содержании в композите более 7% SnO_2 начинается уменьшение проводимости, что можно объяснить образованием кластеров оксида олова с более высоким сродством к электрону, чем у нанокристаллов In_2O_3 , захватывающих электроны

проводимости In_2O_3 . Так же как и в других бинарных композитах, полученных из растворов, такие кластеры из-за малого размера в XRD-спектрах не определяются.

Следует отметить, что как в системе $\text{SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5$ [48], так и в системе $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$ [35, 47] наблюдаемое при небольших концентрациях SnO_2 повышение проводимости сопровождается уменьшением сенсорного отклика. Это обусловлено уменьшением концентрации кислородных вакансий, которые служат центрами хемосорбции кислорода с образованием активных кислородных анионов O^- , участвующих в сенсорной реакции [35, 43, 49, 50].

Замещение катионов металлоксидного кристалла ионами металла более низкой валентности, напротив, приводит к увеличению числа кислородных вакансий и падению проводимости композита, вследствие чего происходит повышение сенсорного эффекта. Характерным примером является растворение In_2O_3 в нанокристаллах SnO_2 при формировании композитов $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$ в процессе совместного осаждения этих оксидов из водных растворов солей олова и индия [46] или импрегнирования кристаллов In_2O_3 растворами солей олова [35]. В последнем случае ионы In переходят в нанокластеры SnO_2 в процессе их роста на поверхности матричных кристаллов In_2O_3 . Внедрение в решетку оксида олова иона In^{3+} , большего по размеру, чем ион олова, приводит к увеличению межплоскостного расстояния $d(110)$ в SnO_2 [35].

Замещение ионов Sn ионами In в решетке SnO_2 протекает следующим образом [46]:



где Sn_{Sn} и O_o — ионы Sn^{4+} и O^{2-} в решетке SnO_2 , In_{Sn}^- — ион In^{3+} , замещающий Sn^{4+} в решетке SnO_2 и создающий в ней локализованный отрицательный заряд, и V_o^{++} — дважды положительно заряженная кислородная вакансия.

В работе [35] установлено, что максимальное увеличение межплоскостного расстояния $d(110)$ SnO_2 в композите 40% SnO_2 — 60% In_2O_3 , обусловленное замещением ионов олова на ионы индия и приводящее, согласно (2), к образованию дополнительных кислородных вакансий в решетке SnO_2 , соответствует максимальному сенсорному отклику на присутствие водорода, достигающему 1400.

Таким образом, при растворении In_2O_3 в нанокристаллах SnO_2 в них создаются акцепторные центры In_{Sn}^- и дополнительное количество кислородных вакансий V_o^{++} . Именно это приводит к увеличению хемосорбции кислорода и повышению сенсорного эффекта при детектировании восста-

новительных соединений. Аналогичные комплексы допирующих ионов кобальта и кислородных вакансий SnO₂, образующие центры хемосорбции кислорода на поверхности нанокристаллов SnO₂, описаны и обсуждаются в работе [51].

Повышение сенсорного эффекта отмечено и при детектировании CO нанокристаллическим SnO₂, допированным ионами Ni³⁺ и Zn²⁺, замещающими ионы Sn⁴⁺ в решетке SnO₂ [52]. В работе [53] показано, что рост содержания кислородных вакансий и, соответственно, хемосорбированного кислорода вызывает увеличение сенсорного эффекта при детектировании CH₄ нанокристаллами SnO₂, содержащими в решетке ионы Cr³⁺. Допирование SnO₂ ионами Eu³⁺ также приводит к синергизации сенсорного эффекта при детектировании ацетона [54].

Влияние допирования на положение уровня Ферми

Взаимосвязь величины сенсорного эффекта и электронной структуры металлоксидного чувствительного слоя детально изучалась при допировании нанокристаллов оксида индия ионами различных металлов [55, 56]. Было установлено, что влияние ионов, растворенных в решетке нанокристаллов In₂O₃, на сенсорный эффект определяется воздействием этих ионов на положение уровня Ферми (E_F). Оказалось, что E_F нанокристаллов In₂O₃ повышается при допировании ионами Al, Ga и Zr. Например, повышение уровня Ферми при легировании In₂O₃ алюминием подтверждено измерением работы выхода методом сканирующего зонда Кельвина. Так, работа выхода для чистого In₂O₃ составляет 4.99 эВ, что больше, чем для композита, содержащего 15 вес.% Al₂O₃ (4.85 эВ) [57].

Повышение уровня Ферми нанокристаллов, допированных ионами Al, Ga и Zr, вызывает рост концентрации кислорода, хемосорбированного на поверхности кристаллов, и, соответственно, увеличение сенсорного эффекта, а снижение E_F при допировании ионами Ti, Sn, Cr, W и V — уменьшение сенсорного эффекта [55]. Между тем было установлено, что при детектировании восстановительных газов сенсором на основе допированного алюминием оксида индия влияние алюминия на сенсорный эффект зависит от восстановительной способности детектируемого соединения.

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ

Как отмечалось во Введении, главным недостатком полупроводниковых сенсоров является

их низкая селективность детектирования. Одним из способов решения этой проблемы является, по-видимому, допирование основной матрицы сенсорного материала оксидами металлов различной природы. Действительно, в настоящее время есть указания на повышение селективности при использовании сенсоров на основе смешанных оксидов (см., например, [26, 55, 58]). Так, в системе In₂O₃, допированной алюминием, сенсорный эффект резко уменьшается в ряду формальдегид, этанол, ацетон, толуол [55]. Этот результат означает, что повышение уровня Ферми нанокристаллов In₂O₃ при допировании ионами Al³⁺ [55] уменьшает окислительную активность (A_O) кислородных центров на поверхности этих нанокристаллов. Ниже более детально рассматривается влияние допирующих агентов на состояние сенсорной системы и ее активность в процессе детектирования.

Роль окислительной активности кислородных центров при допировании

Кислородными центрами сенсорной реакции, как уже указывалось выше, являются анион-радикалы O⁻, хемосорбированные на поверхности. Окислительная активность характеризуется константой скорости реакции (k) этих анион-радикалов с восстановителями, например с формальдегидом:



Образовавшийся в этой реакции электрон e⁻ переходит в зону проводимости полупроводника. Выигрыш энергии при таком переходе электрона зависит от электронного сродства полупроводниковых нанокристаллов. Уменьшение значений k этой реакции и величины A_O для нанокристаллов In₂O₃ при допировании их ионами Al³⁺ обусловлено снижением теплового эффекта реакции вследствие уменьшения электронного сродства нанокристаллов в связи с повышением уровня Ферми.

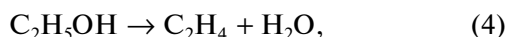
Окислительная активность кислородных центров нанокристаллов In₂O₃, допированных ионами Al³⁺, уменьшается настолько, что они могут избирательно окислять только сильный восстановитель (например, формальдегид), но плохо реагируют с другими, относительно слабыми восстановителями (например, этанолом, ацетоном) [55]. Аналогичное изменение селективности сенсора при детектировании упомянутого выше ряда соединений обнаружено для двухкомпонентных сенсоров на основе композитов La₂O₃–In₂O₃ [40] и Ga₂O₃–In₂O₃ [59], в которых нанокристаллы In₂O₃ в процессе формирования композита допируются ионами La и Ga.

Интересно, что увеличение сенсорного эффекта в результате допирования нанокристаллов

In_2O_3 все-таки происходит, несмотря на отмеченное в работах [40, 55, 59] уменьшение окислительной активности кислородных центров. Вероятно, в данном случае уменьшение активности кислородных центров перекрывается повышением скорости реакции за счет резкого увеличения числа кислородных центров вследствие роста концентрации хемосорбированного кислорода. Сказанное выше указывает на возможность целенаправленного воздействия на селективность металлоксидного сенсора путем изменения его окислительной активности с помощью допирования ионами металлов различной электронной структуры.

Роль изменения адсорбционных свойств при допировании

Другим фактором, определяющим чувствительность и селективность сенсора, являются адсорбционные свойства чувствительного слоя [60, 61]. Адсорбция соединений с кислородсодержащими функциональными группами, таких как формальдегид, ацетон, спирты и других, зависит от кислотно-основных свойств чувствительного слоя. Известно, что первой стадией детектирования спиртов металлоксидным сенсором является каталитическая реакция молекул спирта с оксидом металла, которая может протекать по двум направлениям — путем дегидратации и окислительной дегидрогенизации [62, 63]:



Однако к сенсорному эффекту приводит только окислительная дегидрогенизация (5), так как в результате этой реакции захваченные кислородом электроны возвращаются в зону проводимости. Соотношение между количествами этилена и ацетальдегида, образовавшимися при каталитическом распаде спирта на поверхности нанокристаллов, а следовательно, и сенсорный эффект зависят от кислотно-основных свойств чувствительного слоя. Эти свойства можно целенаправленно изменять, допируя нанокристаллы ионами металлов различной электронной структуры [62–64].

Исследование структурированных на наноуровне сенсоров на основе SnO_2 и In_2O_3 , допированных разными ионами, показало, что доля ацетальдегида в первичных продуктах распада этанола возрастает при снижении электроотрицательности и увеличении основности допирующих ионов. Соответственно, повышается сенсорный эффект при детектировании спирта допированными оксидами. Особенно значительное увеличение сенсорного эффекта наблюдается [63] в результате растворения в нанокристаллах SnO_2 ионов La^{3+} , электроотрицательность которых существенно ниже электроотрицательности ионов четырехвалентного

олова [62]. Замещение ионов Sn^{4+} ионами La^{3+} в решетке SnO_2 повышает основность нанокристаллов SnO_2 и увеличивает число щелочных центров на их поверхности, что стимулирует адсорбцию на поверхности этих нанокристаллов соединений кислотного типа, таких как спирты, формальдегид и т.п.

Роль увеличения концентрации кислородных вакансий при допировании

Следует отметить, что допирование кристаллического чувствительного слоя SnO_2 ионами La^{3+} не только увеличивает основность слоя La-SnO_2 , но и повышает концентрацию кислородных вакансий [64], которые, как уже отмечалось, хемосорбируют кислород с образованием активных кислородных центров. Таким образом, резкое увеличение сенсорного эффекта при детектировании спиртов и альдегидов нанокристаллами SnO_2 , допированными ионами La^{3+} , является результатом совместного действия кислотно-основных и окислительных факторов, особенно сильно повышающих чувствительность этой системы к формальдегиду [40].

Аналогичное совместное сенсibiliзирующее действие этих факторов на сенсорный эффект при детектировании спиртов и альдегидов проявляется и в результате допирования кристаллических слоев In_2O_3 ионами трехвалентного иттрия [65]. В этом случае увеличение концентрации формальдегида, хемосорбированного нанокристаллами In_2O_3 , содержащими ионы Y^{3+} ($\text{Y-In}_2\text{O}_3$), согласуется с повышением под действием допирующих ионов иттрия уровня Ферми нанокристаллов $\text{Y-In}_2\text{O}_3$ [65]. Как и в работах [40, 55, 59], увеличивается разница между уровнем Ферми чувствительного слоя и верхней свободной орбиталью хемосорбированного кислорода. Тем самым увеличивается концентрация хемосорбированного кислорода, включая концентрацию кислородных активных центров, участвующих в сенсорном процессе. Таким образом, в сенсорной системе $\text{Y-In}_2\text{O}_3$ существует совместное действие кислотно-основных и окислительных факторов, особенно сильно повышающее чувствительность этой системы к формальдегиду [65].

Результаты исследования двухкомпонентных сенсорных систем еще раз показывают, что сенсibiliзация сенсорного эффекта при внедрении в решетку нанокристаллов активирующих ионов другого компонента зависит от концентрации последних. С увеличением концентрации таких ионов сенсорный эффект сначала растет, достигает максимума, величина которого зависит от структуры решетки нанокристаллов, а также от размера и электронной структуры внедренных ионов, и затем снижается при дальнейшем увеличении их концентрации.

Исследование сенсорных систем на основе таких оксидов, как SnO_2 [35, 66, 67], In_2O_3 [35–37, 68–72], ZnO [73] и Co_3O_4 [70–72, 74], допированных различными ионами, показало, что зависимость сенсорного эффекта от концентрации допирующих ионов различной природы имеет такой же вид, что и зависимость количества хемосорбированного кислорода.

Влияние позиции допирующих ионов в решетке кристалла

При анализе результатов по смешанным металлоксидным системам следует иметь в виду, что переход ионов между компонентами может происходить путем замещения ионов в узлах нанокристалла (допирование) или путем внедрения ионов в межузельное пространство нанокристалла [75, 76]. Так, при допировании с образованием растворов замещения, сопровождающемся изменением заряда ионов или связей ионов металла с кислородом в кристаллической решетке, создаются условия, благоприятствующие появлению кислородных вакансий и тем самым стимулирующие сенсорную реакцию.

Область концентраций допирующего агента, при которых раствор сохраняет стабильность, зависит от структуры решетки нанокристалла, а также от размера и валентности допирующих ионов. При повышении концентрации допирующих ионов происходит частичное или полное разрушение растворов замещения с переходом допирующих ионов из узлов решетки в межузельное пространство. В этой области концентраций введенных в нанокристалл “посторонних” ионов влияние их количества на концентрацию кислородных вакансий в решетке металлоксида уменьшается.

Действие допирующих ионов на решетку нанокристаллов можно охарактеризовать, исследуя напряжения в решетке при различных концентрациях этих ионов. Характер и величина напряжений определяются уравнением Вильямсона–Холла [77]:

$$(\beta/\lambda) \cos \theta = k/D + (4\epsilon/\lambda) \sin \theta,$$

где k – коэффициент, зависящий от формы частицы и равный 0.9 для сферических частиц; D – размер нанокристаллов; 2θ – дифракционный угол; β – ширина рентгеновского пика на половине высоты пика, соответствующего дифракционному углу; λ – длина волны рентгеновского излучения; ϵ – величина напряжения, индуцированного дефектами решетки, в том числе допирующими ионами.

В работе [68] проведено детальное исследование нанокристаллов In_2O_3 , допированных ионами марганца. Наклон кривых, построенных в соответствии с уравнением Вильямсона–Холла для различных концентраций Mn, определяет харак-

тер напряжений в решетке, возникающих при допировании. Отрицательный наклон этих кривых при концентрациях ионов Mn ниже 5% указывает на сжатие решетки нанокристаллов вследствие образования растворов замещения Mn в In_2O_3 [68]. В системе, содержащей 5% марганца, происходит резкое изменение вида напряжений – сжатие решетки сменяется ее расширением. Раствор замещения сохраняет стабильность при концентрации марганца ниже 5%, а при более высоких концентрациях Mn происходит распад раствора, и часть допирующих ионов марганца переходит в межузельное пространство In_2O_3 . Это приводит к изменению напряжений. Одновременно с перестройкой решетки наночастиц, наблюдаемой при концентрации Mn выше 5%, происходит резкое падение сенсорного эффекта [68].

Аналогичные явления отмечены и для наночастиц SnO_2 , допированных ионами In в процессе их формирования на поверхности нанокристаллов In_2O_3 [35] или допированных ионами Ni при совместном осаждении NiO и SnO_2 из раствора солей Ni и Sn [66]. Результаты этих работ вполне согласуются со сделанными выше замечаниями о связи между расположением допирующих ионов в решетке наночастиц и сенсорным эффектом.

Следует учитывать, что согласно данным РФЭС допирующие ионы, образующие в нанокристаллах твердый раствор замещения, неоднородно распределены по всему объему, так что поверхностные слои нанокристаллов существенно обогащены этими ионами [62]. В частности, в кристаллах SnO_2 со средним размером около 100 нм, допированных ионами In, при средней концентрации таких ионов в объеме нанокристалла около 1% концентрация последних в поверхностном слое превышает объемную в 4 раза.

Обогащение поверхностных слоев нанокристаллического сенсора допирующими элементами при увеличении их объемной концентрации (для растворов замещения Mn в In_2O_3 свыше 5%) стимулирует сегрегацию этих элементов на поверхности нанокристаллов [63]. Это препятствует взаимодействию кислорода и детектируемого газа с поверхностью чувствительного слоя и понижает сенсорный эффект [64]. Такое обстоятельство может быть еще одной причиной упоминаемого выше и характерного для многих систем падения чувствительности металлоксидного сенсора при увеличении концентрации допирующих элементов.

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНТАКТОВ НА СЕНСОРНЫЙ ЭФФЕКТ

Как указывалось выше, сенсорный эффект выражается в изменении проводимости чувствительного слоя в результате реакции детектируемого газа с атомами или молекулами кислорода,

хемосорбированными на поверхности металлоксидных наночастиц. Проводимость этого слоя определяется цепочками частиц, контактирующих между собой и тем самым образующих пути протекания тока между электродами измерительной системы. Большинство рассматриваемых в данном обзоре двухкомпонентных сенсорных материалов представляют собой смеси хаотически расположенных металлоксидных наночастиц обоих компонентов. Такие смеси получали при механическом смешивании наночастиц (см., например, [3, 35, 74, 78]) или путем совместного осаждения металлоксидов из смешанных растворов [49, 59, 62, 63, 78, 79].

При малых содержаниях одного из металлоксидных компонентов совместное осаждение металлоксидов приводит к образованию твердого раствора этого компонента в нанокристаллах другого оксида. В результате формируется однофазная система, в которой ток протекает через агрегаты из наночастиц твердого раствора. Однако область существования метастабильных твердых растворов в двухкомпонентном металлоксидном композите крайне ограничена. Растворы распадаются с сегрегацией отдельных металлоксидов, так что частицы твердого раствора сосуществуют с частицами сегрегированного материала [76].

В большинстве двухкомпонентных металлоксидов эти компоненты образуют две фазы, и поэтому в соответствии с теорией перколяции [80] в таких композитах существуют различные пути протекания тока, которые зависят от состава системы, размера и природы частиц компонентов. В соответствии с изменениями путей протекания тока меняется действие детектируемого газа на проводимость композита, что определяет знак и величину (увеличение или уменьшение проводимости) кондуктометрических сенсорных эффектов.

Все эти вопросы обсуждаются в работе [81] с использованием перколяционной модели проводимости структурированного на наноуровне материала. Рассмотрены проводимость и сенсорные свойства полностью неупорядоченного композита со случайным расположением наночастиц TiO_2 , относящихся к двум фазовым модификациям этого оксида – анатаза (А) с электронной (n) проводимостью и рутила (R) с дырочной (p) проводимостью. В такой системе существуют три типа межкристаллитных контактов – А–А, R–R и А–R, причем в гетерогенных контактах А–R образуется внутреннее электрическое поле, вызванное переносом электронов от R к А, поскольку кристаллы А отличаются от кристаллов R более высоким сродством к электрону [82]. Это поле в неупорядоченной системе может увеличивать барьер проводимости. На этом основании авторы работы [81] приходят к выводу о том, что в двухфазных композитах наиболее вероятны два параллельных взаимоисключающих пути проводимости: через

гомогенные контакты наночастиц n – n или p – p , в данном случае – по цепочкам наночастиц А или R. Наночастицы второго компонента, не вошедшие в пути проводимости, являются модификаторами, взаимодействие с которыми изменяет химические и электронные характеристики проводящих нанокристаллов.

Аналогичный подход можно использовать при рассмотрении двухфазных структур на основе n -нанокристаллов K1 и K2 с различной работой выхода электрона: W_{e1} и W_{e2} . В этом случае при случайном расположении нанокристаллов гетерогенные контакты K1–K2, так же как и в композите, состоящем из n - и p -наночастиц, увеличивают препятствия на пути тока, так что ток в системе протекает, обходя эти контакты, по гомогенным путям через контакты K1–K1 или K2–K2. Таковыми системами являются, в частности, нанокompозиты ZnO – In_2O_3 , полученные из смесей порошка In_2O_3 с порошком ZnO в результате растирания их с добавками воды или спирта [79].

В бинарных системах ZnO – In_2O_3 при содержании оксида цинка (X_{Zn}) менее 3 вес.% ZnO растворяется в кристаллах In_2O_3 , в результате чего образуется гомогенный конгломерат кристаллов In_2O_3 , модифицированных ионами Zn^{2+} [18, 19]. Повышение сопротивления и сенсорного отклика при детектировании водорода и монооксида углерода в этом случае объясняется растворением в решетке In_2O_3 ионов более низкой валентности, что приводит к образованию в наночастицах In_2O_3 дополнительных кислородных вакансий.

При дальнейшем увеличении содержания ZnO образуется композит, в котором модифицированные кристаллы In_2O_3 контактируют с кристаллами ZnO . Влияние таких контактов на сопротивление и сенсорные свойства нанокompозита определяется двумя факторами – химическим и электронным [10].

Образование кислородных центров O^- сенсорной реакции происходит при диссоциации хемосорбированного кислорода на поверхностных кислородных вакансиях металлоксидной наночастицы [43]. Наночастицы ZnO обладают высокой каталитической активностью [83]. В то же время каталитическая активность наночастиц In_2O_3 заметно ниже [84]. Поэтому в композитах ZnO – In_2O_3 диссоциация кислорода с образованием хемосорбированных кислородных атомов происходит преимущественно на поверхности наночастиц ZnO [85], но ток в этих композитах при $X_{\text{Zn}} < 80\%$ протекает через агрегаты богатых электронами наночастиц In_2O_3 [19].

При контактах наночастиц In_2O_3 и ZnO кислородные атомы, образующиеся на поверхности наночастиц ZnO , переходят на поверхность наночастиц In_2O_3 (спилlover) [86], захватывая электроны

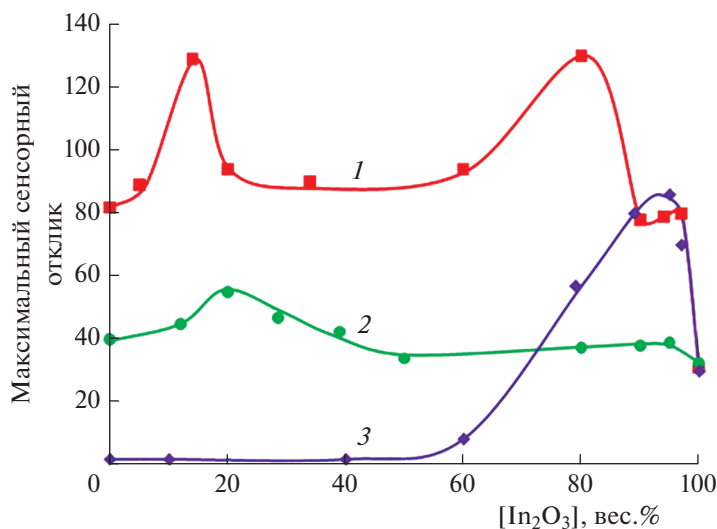


Рис. 1. Влияние состава структурированных на наноуровне композитов ZnO–In₂O₃ (1), SnO₂–In₂O₃ (2) и CeO₂–In₂O₃ (3) на их максимальный сенсорный отклик (R_{H_2}/R_0) при детектировании 2% H₂ [18–20, 78].

проводимости и превращаясь в анион-радикалы O⁻, хемосорбированные на поверхности наночастиц In₂O₃. Эти анион-радикалы участвуют в реакции детектирования восстановительных соединений, в частности CO и H₂. Таким образом, наночастицы ZnO осуществляют в композите ZnO–In₂O₃ в соответствии с определением, данным в работе [10], химическую сенсibilизацию сенсорного эффекта.

Химическая сенсibilизация процесса наиболее эффективна в композите, когда проводящие агрегаты In₂O₃ контактируют с нанокристаллами ZnO на всем пути тока. Для нанокристаллов In₂O₃ и ZnO примерно одного размера такие агрегаты возникают, когда содержание ZnO составляет около 20 мас.%, что соответствует максимуму сенсорного отклика (рис. 1, кривые 1 и 2) [19].

Дальнейшее увеличение содержания ZnO в композите снижает, скорее всего, число проводящих нитей из частиц In₂O₃, связанных с частицами ZnO, вследствие того, что эти нити “разрываются” включениями ZnO. Соответственно, сенсibilизация сенсорного эффекта в композите, осуществляемая наночастицами ZnO, уменьшается. Химическая сенсibilизация сенсорного эффекта наблюдается также и в композитах, полученных смешением наночастиц In₂O₃ и CeO₂. В этих системах ток также протекает через агрегаты наночастиц In₂O₃, а наночастицы CeO₂, как и наночастицы ZnO, действуют как катализаторы диссоциации молекул кислорода с последующим переносом кислородных атомов на наночастицы In₂O₃ (рис. 1, кривая 3) [20, 78]. Смещение максимума сенсорной чувствительности композита CeO₂–In₂O₃ в область более низких (по сравнению с

композитом ZnO–In₂O₃) концентраций CeO₂ можно объяснить тем, что наночастицы CeO₂ в композитах с In₂O₃, исследованных в работах [20, 78], имеют значительно меньший размер, чем наночастицы ZnO.

В отличие от композита ZnO–In₂O₃ в композите SnO₂–In₂O₃ при детектировании водорода практически отсутствует химическая сенсibilизация сенсорного эффекта наночастицами SnO₂ [18, 19]. Это различие между указанными композитами можно объяснить тем, что каталитическая активность наночастиц SnO₂ в процессах диссоциативной хемосорбции кислорода и водорода значительно ниже, чем наночастиц ZnO.

В то же время значительное увеличение сенсорного эффекта при модификации оксида индия добавками ZnO и SnO₂, обусловленное более интенсивной хемосорбцией кислорода на поверхности композита, наблюдалось при детектировании формальдегида [87, 88]. Это указывает на зависимость сенсibilизации сенсорного эффекта не только от каталитической диссоциации кислорода, но и от реакционной способности детектируемых соединений.

При понижении X_{In} до 20–30 вес.% в соответствии с перколяционной моделью в композитах SnO₂–In₂O₃, ZnO–In₂O₃ меняется путь протекания тока – от проводящих агрегатов наночастиц In₂O₃ к проводящим агрегатам наночастиц SnO₂ и ZnO [18, 19]. В композите с проводимостью через эти агрегаты при детектировании водорода проявляется электронная сенсibilизация сенсорного эффекта за счет переноса электронов от частиц In₂O₃ к частицам SnO₂ и ZnO с более высоким

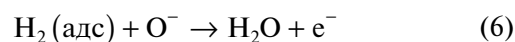
сродством к электрону, поскольку степень переноса электронов в результате сенсорного процесса возрастает [18]. В работе [89] также детально анализируется роль химической и электронной сенсibilизации наночастицами золота на процесс детектирования ацетона, толуола, аммиака и сероводорода металлоксидными композитами на основе WO_3 , SnO_2 и NiO .

Детектирование метана структурированными на наноуровне сенсорами, состоящими из богатых электронами нанокристаллов In_2O_3 *n*-типа размером порядка 1 мкм, покрытых каталитически активными нанокластерами Ni_2O_3 *p*-типа размером около 10 нм, изучено в работе [90]. В этой системе, в отличие от описанных выше нанокompозитов, существуют проводящие пути только одного вида частиц In_2O_3 – *n*-типа, модифицированных в результате контактов с нанокластерами Ni_2O_3 *p*-типа. Авторы работы [90] полагают, что наблюдаемое повышение сенсорного эффекта объясняется значительным падением проводимости, вызванным этими контактами. На наш взгляд, более важной причиной является увеличение концентрации активных центров сенсорной реакции – анион-радикалов O^- в результате хемосорбции и диссоциации молекул кислорода на поверхности каталитически активных нанокластеров Ni_2O_3 . Далее происходит перенос кислородных атомов на поверхность частиц In_2O_3 , сопровождающийся захватом этими атомами электронов проводимости наночастиц In_2O_3 .

Покрывание частиц In_2O_3 кластерами Ni_2O_3 приводит не только к увеличению сенсорного эффекта, но и к снижению температуры детектирования метана [90]. Похожее “поведение” показывают композиты, состоящие из волокон In_2O_3 , содержащих на поверхности нанокластеры SnO_2 [91]. Наноразмерные волокна In_2O_3 были сформированы методом электроформования, а кластеры – импрегнированием волокон раствором соли олова с последующим ее гидролизом и образованием SnO_2 . В этой системе (в отличие от нанокompозитов SnO_2 – In_2O_3 , рассмотренных выше) нанокластеры SnO_2 находятся в активном метастабильном состоянии [91]. Протекающая на их поверхности диссоциативная хемосорбция кислорода и адсорбция образующихся при этом атомов кислорода на волокнах In_2O_3 приводят к образованию активных центров O^- в пограничных слоях SnO_2 – In_2O_3 . Это не только повышает сенсорный эффект детектирования этанола в воздухе, но и уменьшает время возвращения чувствительного слоя сенсора – поверхности волокон In_2O_3 в исходное состояние, поскольку под действием кластеров SnO_2 увеличивается скорость осаждения кислородных атомов на поверхности волокон после удаления паров этанола [91].

В работе [78] исследованы нанокompозиты, состоящие из нанокристаллов In_2O_3 или SnO_2 , содержащих на поверхности кластеры CeO_2 размером 6–8 нм. Эти кластеры (а также SnO_2 и ZnO , см. рис. 1) в композите с нанокристаллами In_2O_3 приводят к увеличению сенсорного эффекта при детектировании водорода. В то же время в композите на основе нанокристаллов SnO_2 добавки оксида церия резко понижают сенсорный эффект [78].

Структура нанокристаллов In_2O_3 при образовании композитов CeO_2 – In_2O_3 практически не изменяется [78]. Увеличение сенсорного эффекта в этом композите, так же как и в других аналогичных системах, обусловлено каталитической диссоциацией кислорода, хемосорбированного на кластерах CeO_2 с последующим переносом атомов кислорода на поверхность нанокристаллов In_2O_3 , что сопровождается захватом этими атомами электронов из зоны проводимости. В результате реакции



освобождаются “захваченные” кислородом электроны e^- .

Следует отметить, что добавление CeO_2 приводит не только к увеличению сенсорной активности структурированного на наноуровне оксида индия, но и к понижению рабочей температуры при детектировании восстановительных газов [92]. Увеличение сенсорной активности In_2O_3 при добавлении CeO_2 установлено также при детектировании этанола [93].

В композите CeO_2 – SnO_2 картина сенсорного процесса, скорее всего, в основном такая же. Отличие от композита CeO_2 – In_2O_3 заключается в том, что, как показывают данные РФЭС, а также температурная зависимость проводимости композита CeO_2 – SnO_2 [78], структура нанокристаллов SnO_2 , по крайней мере структура их поверхностных слоев, определяющая проводящие и сенсорные свойства композитов, модифицируется под действием растворенных в этих слоях ионов церия. Замещение ионов Sn ионами Ce в решетке SnO_2 приводит к ослаблению связей Sn – O [94]. Соответственно, должна возрастать энергия связи электронов с окружающими ионами в кислородных вакансиях SnO_2 , вследствие чего повышается энергия активации проводимости [78].

Атомы кислорода, переходящие от кластеров CeO_2 на поверхность наночастиц In_2O_3 и SnO_2 , локализуются на поверхностных дефектах наночастиц (главным образом, кислородных вакансиях), как уже отмечалось, в виде O^- . В этом случае в результате реакции O^- с восстановителем, в частности с H_2 (см. реакцию (5)), сначала, вероятнее всего, образуется промежуточный комплекс электрона

с вакансией (электронной ловушкой), который затем распадается с переходом электрона в зону проводимости полупроводника. Образование в композите $\text{CeO}_2\text{—SnO}_2$ глубоких электронных ловушек препятствует такому переходу и тем самым может снижать сенсорный эффект.

Снижение чувствительности при детектировании водорода композитным сенсором $\text{CeO}_2\text{—SnO}_2$ по сравнению с SnO_2 -сенсором установлено также в работе [95]. Вместе с тем кристаллические композитные наноразмерные волокна $\text{CeO}_2\text{—SnO}_2$, сформированные методом электроформования, при детектировании спирта также показывают более высокий сенсорный эффект, чем аналогичные волокна из SnO_2 , полученные тем же методом [96]. При детектировании спирта нужно учитывать возможное увеличение его адсорбции наночастицами композита по сравнению с адсорбцией нанокристаллами SnO_2 в связи с взаимозарядением наночастиц композита вследствие переноса электронов от частиц CeO_2 (работа выхода электрона — 4.6 эВ [97]) к частицам SnO_2 (работа выхода электрона — 4.9 эВ [98]) и, как следствие, образованием новых дипольных центров адсорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены и проанализированы экспериментальные и теоретические работы, посвященные исследованию структуры, проводимости и сенсорных свойств структурированных на наноуровне металлоксидных систем. Чувствительность и селективность кондуктометрических сенсоров улучшаются при использовании многокомпонентных композитных систем, в которых сочетаются металлоксиды с различными электронными характеристиками и химическими свойствами. Сенсорный эффект при детектировании газов-восстановителей определяется хемосорбцией кислорода и детектируемого газа на металлоксидных частицах и реакцией хемосорбированных молекул детектируемого газа с ионами кислорода. В результате проводимость чувствительного слоя меняется. Для эффективной работы сенсорные системы должны содержать как каталитически активные нанокластеры, так и наночастицы с высокой концентрацией электронов проводимости.

Основные механизмы взаимодействия наночастиц включают каталитические реакции на поверхности одного из компонентов, перенос продуктов реакций на другой и воздействие этих продуктов на электронную подсистему последнего. Необходимо учитывать захват электронов из объема наночастиц адсорбированными атомами кислорода и дальнейшее возвращение электрона в зону проводимости при реакции O^- с молекулами детектируемого газа. Существенную роль в увеличении сенсорной активности смешанных систем при их

формировании играет перемещение ионов металла одного оксида в нанобъекты другого компонента. Изменение структуры и свойств наночастиц происходит при изо- и гетеровалентном допировании. При этом важен не только заряд, но и соотношения размеров замещаемых и встраиваемых ионов. Проведенное рассмотрение показало, что сенсбилизация сенсорного эффекта при внедрении в решетку нанокристаллов активирующих ионов другого компонента зависит не только от заряда и размера, но и от концентрации внедренных ионов.

В зависимости от содержания второго компонента композит может существовать в виде однофазной системы, в которой ток протекает через агрегаты из наночастиц твердого раствора, либо образовывать две фазы. В последнем случае в композитах существуют различные пути протекания тока, которые зависят от состава системы, размера и природы частиц компонентов. В таких системах на проводимость композита большое влияние оказывает взаимодействие гетерогенных контактов разнородных оксидов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 20-13-50055).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kim I.D., Rothschild A., Tuller H.L.* // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 974.
2. *Comini E.* // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 568. P. 28.
3. *Mamun Md.A.Al., Yuce M.R.* // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. P. 2005703.
4. *Sahner K., Tuller H.L.* // J. Electroceram. 2010. V. 24. P. 177.
5. *Taguchi N.* U.S. Patent 3,631,436 (1971).
6. *Васильев Р.Б., Рябова Л.И., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 1019.
7. *Miller D.R., Akbar S.A., Morris P.A.* // Sens. Actuators, B. 2014. V. 204. P. 250.
8. *Barsan N., Weimar U.* // J. Electroceram. 2001. V. 7. P. 143.
9. *Korotcenkov G.* // Mater. Sci. Eng., B. 2007. V. 139. P. 1.
10. *Yamazoe N., Kurorawa Y., Seiyama T.* // Sens. Actuators, B. 1983. V. 4. P. 283.
11. *Румянцева М.Н., Коваленко В.А., Гаськов А.М., Pagnier T.* // Рос. хим. журн. 2007. Т. 51. С. 61.
12. *Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I.* // Sens. Actuators, B. 2017. V. 240. P. 613.
13. *Korotcenkov G., Cho B.K.* // Ibid. 2017. V. 244. P. 182.
14. *Schwarz A., Contescu C., Contescu A.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 477.
15. *Кривецкий В.В., Ponzoni A., Comini E. и др.* // Неорг. материалы. 2010. Т. 46. С. 1218.
16. *Korotcenkov G., Boris I., Cornet A. et al.* // Sens. Actuators, B. 2007. V. 120. P. 657.

17. *Lin C.-Yu., Fang Yu.-Yu., Lin Ch.-W., Tunney J.J., Ho K.-C.* // *Ibid.* 2010. V. 146. P. 28.
18. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusi O.J.* // *Ibid.* 2012. V. 169. P. 32.
19. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusi O.J.* // *Ibid.* 2013. V. 187. P. 514.
20. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusi O.J.* // *Ibid.* 2015. V. 209. P. 562.
21. *Poznyak S.K., Talapin D.V., Kulak A.I.* // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 4816.
22. *Kim D.-W., Hwang I.-S., Kwon S.J. et al.* // *Nano Letters.* 2007. V. 7. P. 3041.
23. *Бельшева Т.В., Герасимов Г.Н., Громов В.Ф. и др.* // *ЖФХ.* 2010. Т. 84. С. 1706.
24. *Moon W.J., Yu J.H., Man C.G.* // *Sens. Actuators, B.* 2002. V. 87. P. 464.
25. *Yamaura H., Tamaki J., Moriya K., Miura N., Yamazoe N.* // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. P. L158.
26. *Yamazoe N.* // *Sens. Actuators, B.* 1991. V. 5. P. 7.
27. *Yamazoe N., Shimanoe K.* // *J. Sens.* 2009. V. 138. P. 1.
28. *Назаев Э.Л.* // *УФН.* 1992. Т. 162. С. 49.
29. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Grigoriev E.I. et al.* *Studies in Surface Science and Catalysis.* Amsterdam: Elsevier, 2000.
30. *Kozhushner M.A., Lidskii B.V., Oleynik I.I., Posvyanskii V.S., Trakhtenberg L.I.* // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 16286.
31. *Kurmangaleev K.S., Ikim M.I., Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I.* // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 546. P. 149011.
32. *Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I., Landerville A.C., Oleynik I.I.* // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. P. 11562.
33. *Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I., Bodneva V.L. et al.* // *Ibid.* 2014. V. 118. P. 11444.
34. *Боднева В.Л., Кожушнер М.А., Посвянский В.С., Трахтенберг Л.И.* // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 1. С. 75.
35. *Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ikim M.I. et al.* // *Sens. Actuators, B.* 2020. V. 320. P. 128406.
36. *Shen J., Li F., Yin B. et al.* // *Ibid.* 2017. V. 253. P. 461.
37. *Zhu X., Li Y., Zhang H. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 830. P. 154578.
38. *Sakthiraj K., Balachandrakumar K.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 395. P. 205.
39. *Wei D., Jiang W., Gao H. et al.* // *Sens. Actuators, B.* 2018. V. 276. P. 413.
40. *Zeng X., Liu L., Lv Y. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2020. V. 746. P. 137289.
41. *Lemos S.C.S., Nossol E., Ferrari J.L. et al.* // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 11738.
42. *Kapse V.D., Ghosh S.A., Raghuvanshi F.C., Kapse S.D.* // *Sens. Actuators, B.* 2009. V. 137. P. 681.
43. *Slater B., Catlow C.R.A., Williams D.E., Stoneham A.M.* // *Chem. Commun.* 2000. № 14. P. 1235.
44. *Zeng W., Li Y., Miao B., Lin L., Wang Z.* // *Sens. Actuators, B.* 2014. V. 191. P. 1.
45. *Zhong C., Lin Z., Guo F., Wang X.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. V. 15. P. 4296.
46. *Maier J., Göpel W.* // *J. Solid State Chem.* 1988. V. 72. P. 293.
47. *Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И. и др.* // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 10. С. 41.
48. *Liu J., Liu X., Zhai Z. et al.* // *Sens. Actuators, B.* 2015. V. 220. P. 1354.
49. *Epling W.S., Peden C.H.F., Henderson M.A., Diebold U.* // *Surf. Sci.* 1998. V. 412/413. P. 333.
50. *Sun J., Yin G., Cai T. et al.* // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 33080.
51. *Korotcenkov G., Boris I., Brinzari V., Han S.H., Cho B.K.* // *Sens. Actuators, B.* 2013. V. 182. P. 112.
52. *Zhou Q., Chen W., Xu L. et al.* // *Ceram. Intern.* 2018. V. 44. P. 4392.
53. *Bunpang K., Wisitorsaat A., Tuantranont A. et al.* // *Sens. Actuators, B.* 2019. V. 291. P. 177.
54. *Jiang Z., Zhao R., Sun B. et al.* // *Ceram. Intern.* 2016. V. 42. P. 15881.
55. *Chen H., Zhao Y., Shi L. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 35. P. 29795.
56. *Greiner M.T., Chai L., Helander M.G., Tang W.-M., Lu Z.-H.* // *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 22. P. 4557.
57. *Pan C.A., Ma T.P.* // *Appl. Phys. Lett.* 1980. V. 37. P. 714.
58. *Vladimirova S.A., Rumyantseva M.N., Filatova D.G. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 721. P. 249.
59. *Wang T., Jiang B., Yu Q. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. P. 9600.
60. *Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.* // *Успехи химии.* 2013. Т. 82. С. 917.
61. *Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 7. С. 63.
62. *Jinkawa T., Sakai G., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000. V. 155. P. 193.
63. *Кривецкий В.В., Рожик П.В., Румянцева М.Н. и др.* // *ЖНХ.* 2016. Т. 61. С. 1421.
64. *Chen Y., Dong Z., Xue X. et al.* // *Appl. Phys. A.* 2000. V. 126. P. 299.
65. *Zhao Y., Zou X., Chen H., Chu X., Li G.-D.* // *Inorg. Chem. Front.* 2019. V. 6. P. 1767.
66. *Li Z., Yi J.* // *Sens. Actuators, B.* 2017. V. 243. P. 96.
67. *Sun J., Yin G., Cai T. et al.* // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 33080.
68. *Anand K., Kaur J., Singh R.C., Thangaraj R.* // *Ceram. Intern.* 2016. V. 42. P. 10957.
69. *Hu J., Sun Y., Xue Y. et al.* // *Sens. Actuators, B.* 2018. V. 257. P. 124.
70. *Yamaura H., Moriya K., Miura N., Yamazoe N.* // *Ibid.* 2000. V. 65. P. 39.
71. *Иким М.И., Герасимов Г.Н., Громов В.Ф. и др.* // *Хим. физика.* 2017. Т. 36. № 9. С. 74.
72. *Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Бельшева Т.В. и др.* // *Хим. физика.* 2018. Т. 37. № 1. С. 76.
73. *Бельшева Т.В., Спиридонова Е.Ю., Иким М.И. и др.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 4. С. 39.
74. *Qu F., Zhang N., Liu D. et al.* // *Sens. Actuators, B.* 2020. V. 308. P. 127651.
75. *Aragon F.H., Coaquira J.A.H., Villegas-Lelovsky L. et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2015. V. 27. № 9. P. 095301.
76. *Aragon F.H., Coaquira J.A.H., Hidalgo P. et al.* // *J. Raman Spectrosc.* 2011. V. 42. P. 1081.

77. *Mote V.D., Purushotham Y., Dole B.N.* // J. Theor. Appl. Phys. 2012. V. 6. P. 6.
78. *Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ikim M.I., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I.* // Sens. Actuators, B. 2019. V. 279. P. 22.
79. *de Lacy Costello B.P.J., Ewen R.J., Ratcliffe N.M., Sivanand P.S.* // Ibid. 2013. V. 92. P. 159.
80. *Efros A.L.* Physics and Geometry of Disorder: Percolation Theory. M.: Mir, 1987.
81. *Savage N., Chwieroth B., Ginwalla A. et al.* // Sens. Actuators, B. 2001. V. 79. P. 17.
82. *Xiong G., Shao R., Droubay T.C. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. P. 2133.
83. *Polarz S., Strunk J., Ischenko V. et al.* // Angew. Chem. Intern. Ed. 2006. V. 45. P. 2965.
84. *Tanaka I., Mizuno M., Adachi H.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 3536.
85. *Göpel W., Rocker G., Feierabend R.* // Ibid. 1983. V. 28. P. 3427.
86. *Kolmakov A., Klenov D.O., Lilach Y., Stemmer S., Moskovits M.* // Nano Letters. 2005. V. 5. P. 667.
87. *Ma L., Fan H., Nian H., Fang J., Qian X.* // Sens. Actuators, B. 2016. V. 222. P. 508.
88. *Du H., Wang J., Su M. et al.* // Ibid. 2012. V. 166–167. P. 746.
89. *Lee J., Jung Y., Sung S.-H. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 1159.
90. *Vuong N.M., Hieu N.M., Kim D., Choi B.II., Kim M.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 317. P. 765.
91. *Shen H., Li L., Xu D.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 33098.
92. *Liu X., Jang L., Jang X. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 428. P. 478.
93. *Chen. X., Deng N., Zhang X. et al.* // J. Nanopart. Res. 2019. V. 21. P. 77.
94. *Gupta A., Kumar A., Hegde M.S., Waghmare U.V.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 194702.
95. *Li C., Yu Z., Fang S. et al.* // J. Phys.: Conf. Series. 2009. V. 152. P. 012033.
96. *Qin W., Xu L., Song J., Xing R., Song H.* // Sens. Actuators, B. 2013. V. 185. P. 231.
97. *Warule S.S., Chaudhari N.S., Kale B.B. et al.* // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. Issue 18. P. 8887.
98. *Islam M.N., Hakim M.O.* // J. Mater. Sci. Lett. 1986. V. 5. P. 63.