МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Кутуков Павел Сергеевич

Взаимодействие «твёрдое тело — газ» на поверхности нанокомпозитов MO_x/PGM (M = Zn, In, Sn; PGM = Pd, Pt) и их сенсорные свойства в условиях фотоактивации

Специальность 1.4.15. Химия твёрдого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н. Румянцева М.Н.

Москва – 2026

Оглавление

1. Введение....4
2. Обзор литературы....10
2.1. Основные типы дефектов в полупроводниковых оксидах n-типа....10
2.1.1. SnO_2....10
2.1.2. ZnO....12
2.1.3. In_2O_3....14
2.2. Структура поверхности полупроводниковых оксидов n-типа....16
2.2.1. ZnO....16
2.2.2. In_2O_3....18
2.2.3. SnO_2....19
2.3. Зонная структура полупроводниковых оксидов n-типа....20
2.4. Зонная структура и проводимость нанокомпозитов на основе полупроводниковых оксидов n-типа....24
2.4.1. Контакты Шоттки....24
2.4.2. Механизмы транспорта носителей заряда....28
2.5. Фотопроводимость нанокристаллических полупроводниковых оксидов n-типа....31
2.5.1. Генерация неравновесных носителей заряда под действием света....31
2.5.2. Экситоны....33
2.5.3. Спектральная зависимость фотопроводимости....35
2.5.4. Фотопроводимость в присутствии контактов Шоттки....36
2.6. Хемосорбция кислорода на полупроводниковых оксидах n-типа и материалах на их основе....36
2.7. Газовая чувствительность полупроводниковых оксидов n-типа в условиях фотоактивации 38
2.7.1. Основные положения....38
2.7.2. Модель адсорбции Волькенштейна....41
2.7.3. Типы активных центров на поверхности полупроводниковых оксидов....44
2.7.4. Формирование сенсорного отклика к NO_2....47
2.7.5. Формирование сенсорного отклика к ЛОС....50
2.7.6. Формирование сенсорного отклика к NH_3....52
2.7.7. Влияние фотоактивации на формирование сенсорного отклика....54
2.8. Выводы из обзора литературы и постановка задачи....57
3. Экспериментальная часть....59
3.1. Синтез образцов для исследования....59
3.1.1. Синтез нанокристаллического ZnO....60
3.1.2. Синтез нанокристаллического SnO_2....60
3.1.3. Синтез нанокристаллического In_2O_3....60
3.1.4. Синтез нанокомпозитов на основе нанокристаллических оксидов....61
3.2. Методы исследования состава, микроструктуры и электронной структуры материалов…62
3.2.1. Рентгеновская дифракция....62
3.2.2. Низкотемпературная адсорбция азота....63
3.2.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия....63
3.2.4. Электронная микроскопия....64

3.2.5. Оптическая спектроскопия диффузного отражения....64
3.2.6. Измерения спектров фотопроводимости....64
3.3. Методы исследования взаимодействия с газовой фазой в условиях фотоактивации....65
3.3.1. *In-situ* масс-спектрометрия....67
3.3.2. *In-situ* ИК-спектроскопия диффузного отражения....74
3.3.3. Измерение сенсорных свойств....75
4. Результаты и обсуждение....78
4.1. Фазовый состав и параметры микроструктуры нанокристаллических оксидов....78
4.1.1. ZnO....78
4.1.2. In_2O_3....79
4.1.3. SnO_2....80
4.2. Параметры микроструктуры и распределение модификаторов в нанокомпозитах на основе нанокристаллических оксидов....81
4.3. Хемосорбция кислорода на поверхности материалов....85
4.4. Зарядовые состояния модификаторов в нанокомпозитах на основе нанокристаллических оксидов....87
4.5. Электронная структура материалов....91
4.5.1. Спектры оптического поглощения....91
4.5.2. Спектры фотопроводимости материалов....94
4.6. Электрофизические свойства материалов....96
4.6.1. В сухом воздухе....96
4.6.2. В инертной атмосфере....106
4.6.3. При взаимодействии с газами-аналитами....108
4.7. Фотоактивируемые процессы на поверхности материалов и их связь с сенсорными свойствами материалов....113
4.7.1. Взаимодействие с кислородом....113
4.7.2. Фотодесорбция CO_2....121
4.7.3. Взаимодействие с NO_2....123
4.7.4. Взаимодействие с ацетоном....161
4.7.5. Взаимодействие с NH_3....177
5. Заключение....194
5.1. Основные результаты и выводы....197
6. Список сокращений и условных обозначений....199
7. Список литературы....200

1. Введение

Актуальность темы. Оксиды металлов SnO_2, ZnO, In_2O_3 являются широкозонными полупроводниками *n*-типа и выделены в группу «прозрачных проводящих оксидов» благодаря уникальному набору свойств, из которых наиболее важными являются электропроводность, прозрачность в широком диапазоне спектра и высокая реакционная способность поверхности. Материалы на их основе нашли применение для создания прозрачных электродов, оптоэлектронных устройств, полупроводниковых устройств и катализаторов [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Одна из наиболее актуальных областей применения полупроводниковых оксидов – это химические газовые сенсоры, то есть устройства, преобразующие информацию об изменении состава газовой фазы в электрический сигнал [8, 9, 10]. Установлено, что зависимость электрических свойств от состава окружающей газовой среды демонстрируют все полупроводники, однако именно группа широкозонных полупроводниковых оксидов, включающая SnO_2, ZnO, In_2O_3, характеризуется наибольшей газовой чувствительностью [11].

Одним из наиболее существенных недостатков полупроводниковых газовых сенсоров на основе широкозонных полупроводниковых оксидов является необходимость нагрева чувствительного слоя до 300-500°C (термическая активация). Перспективной заменой термической активации, которая позволила бы снизить их рабочую температуру, и, следовательно, энергопотребление, является фотонная активация (фотоактивация) [12, 13, 14, 15].

Опубликовано значительное число работ, в которых демонстрируется сенсорная чувствительность материалов на основе полупроводниковых оксидов, возникающая под действием света видимого и УФ диапазона, к таким газам как NO_2, CO, NO и др. [16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]. В них предложено большое количество модельных процессов, которые могут объяснить поведение этих материалов в условиях фотоактивации. Однако существует крайне мало прямых экспериментальных доказательств, позволяющих однозначно установить, какие из предлагаемых в литературе процессов действительно имеют место. Большая часть выводов основывается на интерпретации изменения электропроводности чувствительного материала в различных условиях. Электропроводность материала является интегральной величиной, влияние на которую оказывает множество факторов [10, 26, 27, 28, 29, 30, 31], в связи с чем её однозначная интерпретация обычно невозможна. К тому же, многие фундаментальные параметры нанокристаллических материалов, характеризующихся высокой концентрацией дефектов, такие как ширина запрещённой зоны, работа выхода электрона,

концентрация носителей заряда и т. д., зависят от морфологии и условий синтеза конкретного образца и отличаются от хорошо известных и описанных в литературе значений, как правило, определённых для монокристаллов [32, 33]. Таким образом, для достоверного установления процессов, участвующих в формировании сенсорного сигнала материалов на основе широкозонных полупроводниковых оксидов, в том числе в условиях фотоактивации, требуется привлечение комплекса независимых экспериментальных методов, способных дать информацию об электронной структуре исследуемого нанокристаллического материала, доминирующем механизме электропроводности в нём, составе его поверхности и химических реакциях, происходящих на поверхности раздела «твердое тело – газ».

Целью настоящей работы является установление процессов, ответственных за формирование сенсорного отклика нанокристаллических материалов на основе оксидов цинка, олова и индия, в том числе модифицированных платиной или палладием, в атмосфере, содержащей кислород, диоксид азота, аммиак, ацетон, в условиях фотоактивации ультрафиолетовым излучением.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез нанокристаллических оксидов цинка, индия и олова с близким размером кристаллитов;
2. Синтез нанокомпозитов на основе нанокристаллических оксидов цинка, индия и олова, модифицированных платиной или палладием;
3. Определение состава, параметров микроструктуры, оптических и электрических свойств синтезированных материалов;
4. Разработка методик *in-situ* и *operando* масс-спектрометрии с одновременной регистрацией электрофизических параметров материала в контролируемых условиях для получения информации о химических реакциях и адсорбционно-десорбционных процессах, происходящих на поверхности раздела фаз «твёрдое тело — газ».
5. Модификация методики *in-situ* ИК-спектроскопии диффузного отражения с временным разрешением (TR-DRIFTS), с целью обеспечить возможность регистрации ИК-спектров диффузного отражения при УФ-облучении.
6. Исследование процессов, происходящих на поверхности синтезированных нанокристаллических оксидных матриц и нанокомпозитов, при взаимодействии с NO_2,

O_2, ацетону и NH_3 с применением разработанных и модифицированных методик *in-situ* и *operando*.

7. Изучение электрофизических и сенсорных свойств синтезированных материалов при детектировании NO_2, O_2, ацетон и NH_3 в условиях фотоактивации ультрафиолетовым излучением.

Объектами исследования являются синтезированные порошки нанокристаллических оксидов ZnO, In_2O_3, SnO_2 и нанокомпозитов ZnO/Pd, ZnO/Pt, In_2O_3/Pd, In_2O_3/Pt, SnO_2/Pd, SnO_2/Pt, а также толстые пористые плёнки этих порошков.

Научная новизна состоит в том, что в работе впервые разработаны *in-situ* и *operando* методики масс-спектрометрического эксперимента, а также *in-situ* методика ИК-спектрометрии диффузного отражения с временным разрешением непосредственно при УФ-подсветке образца, для изучения взаимодействия газов-аналитов (O_2, NO_2, NH_3, ацетон) с газочувствительными материалами на основе нанокристаллических оксидов цинка, индия и олова, в том числе модифицированных платиной и палладием. Впервые показано, что широко распространённая гипотеза, заключающаяся в том, что фотодесорбция NO_2 за счёт взаимодействия с неравновесными носителями заряда при фотоактивации определяет увеличение сенсорного отклика исследуемых материалов при детектировании NO_2 в условиях фотоактивации, не получает экспериментального обоснования в выбранных условиях. Впервые показано, что помимо предполагаемого в литературе фотоактивируемого окисления, при детектировании ацетона в условиях фотоактивации существенную роль играют процессы фотоадсорбции или фотодесорбции газа-аналита. Впервые установлены закономерности, связывающие наблюдаемые свойства материалов с их составом и структурой.

Практическая значимость работы обусловлена необходимостью развития представлений о процессах, ответственных за формирование сенсорного отклика широкозонных полупроводниковых оксидов, для формирования научного задела, с помощью которого могут быть решены задачи направленного синтеза материалов для полупроводниковых газовых сенсоров с пониженным энергопотреблением, работающих в условиях фотоактивации. Выбор газов-аналитов обусловлен практической значимостью задач их детектирования: NO_2 является одним из основных загрязнителей воздуха – побочным продуктом сгорания топлива и компонентом выбросов некоторых химических производств; датчики кислорода востребованы в автомобильной и горной промышленности; аммиак и ацетон являются биомаркерами таких состояний, как почечная недостаточность, диабет и синдром раздраженного кишечника, их

детектирование в выдыхаемом воздухе находит применение в неинвазивной медицинской диагностике. Снижение рабочей температуры чувствительного материала и энергопотребления полупроводниковых газовых сенсоров, которое предполагается достичь путём их фотоактивации, является необходимым условием для интеграции полупроводниковых газовых сенсоров в портативные и носимые электронные устройства (например, смартфоны), для размещения автономных станций экологического мониторинга в отдалённых районах и для использования полупроводниковых газовых сенсоров на объектах, где требуется взрывобезопасность оборудования. Полученные результаты предоставляют сравнительный анализ данных об эффективности фотоактивации исследуемых материалов при детектировании выбранных газов-аналитов, об эффективности модифицирования нанокристаллических материалов платиной и палладием в контексте фотоактивации, а также возможность предсказания долговременной стабильности исследуемых материалов в среде, содержащей выбранные газы-аналиты.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Соотношение работ выхода электрона из полупроводниковых оксидов и модификаторов PdO_x и PtO_x определяет долю модификатора в металлическом состоянии. Величина энергии связи M-O в полупроводниковых оксидах определяет возможность фотоактивируемого окисления газов-восстановителей и фотоадсорбции NO_2 в условиях УФ-активации.
2. При взаимодействии с O_2 и NO_2 в области малых концентраций, в условиях УФ-активации реализуется процесс фотоадсорбции газов-акцепторов электронов на поверхности полупроводниковых оксидов. Введение модификаторов делает возможным фотодесорбцию кислорода и фотокаталитическое разложение NO_2, что снижает величину сенсорного отклика нанокомпозитов в условиях УФ-активации.
3. При взаимодействии с ацетоном и NH_3 при УФ-облучении реализуется процесс фотоактивируемого окисления газа-восстановителя на поверхности материалов на основе нанокристаллического ZnO, что позволяет существенно увеличить сенсорный отклик при детектировании этих газов.

Достоверность результатов работы обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих методов при определении реакционной способности и свойств материалов: *in-situ* и *operando* масс-спектрометрии, *in-situ* ИК-спектроскопии диффузного отражения с временным разрешением, РФЭС, оптической спектроскопия диффузного

отражения, фотоэлектрической спектроскопии, электронной микроскопии с ЭДС, измерения ВАХ и температурных зависимостей проводимости. Информация о процессах, происходящих на поверхности исследуемых материалов при детектировании выбранных газов-аналитов, получена двумя независимыми экспериментальными методами: *in-situ* ИК-спектроскопией диффузного отражения с временным разрешением и масс-спектрометрией в режимах *in-situ* и *operando*. Проведено расширенное исследование электрофизических свойств образцов для подтверждения достоверности измеряемых значений электрического сопротивления, используемых для расчёта сенсорного отклика. Достоверность информации о величине сенсорного сигнала подтверждена многократными воспроизводимыми измерениями, проведёнными с использованием аттестованных поверочных газовых смесей (ПГС).

Публикации и апробация работы. Результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности и отрасли наук. Результаты работы были представлены на 8 конференциях: международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2023), XXI-XXIV всероссийские школы-конференции молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии» (Красновидово, 2022-2025), XIII всероссийская конференция с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы 2024» (Санкт-Петербург, 2024), всероссийская научная конференция с международным участием «Пятый Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2025), всероссийская научно-практическая конференция «Экология промышленных городов» (Казань, 2025).

Личный вклад автора. Диссертационная работа представляет собой обобщение результатов исследований, проведённых непосредственно автором в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в период 2022 -2026 гг. Автором проведен анализ литературных данных, выполнен синтез всех образцов исследуемых материалов, разработаны или оптимизированы методики экспериментального исследования этих образцов, а также сконструированы, изготовлены или модернизированы соответствующие экспериментальные установки. Лично автором выполнены: определение удельной площади поверхности образцов, рентгенофлуоресцентный анализ синтезированных образцов, модернизация приставки диффузного отражения для проведения *in-situ* ИК-спектроскопии в условиях УФ-активации, *in-situ* ИК-спектроскопия диффузного отражения с временным разрешением, проектирование и изготовление экспериментальной установки для *in-situ* и *operando* масс-спектрометрии, масс-спектрометрические эксперименты в

режимах *in-situ* и *operando* (включая эксперименты с изотопным обменом), разработка ПО для обработки данных *in-situ* и *operando* экспериментов, изготовление сенсорных элементов на основе части синтезированных материалов и измерение их электрофизических характеристик, измерение сенсорных свойств нанокомпозитов, обработка и анализ полученных данных.

Часть инструментальных исследований выполнена при участии к.х.н. Чижова А.С. (часть измерений сенсорных свойств, химический факультет МГУ), к.х.н. Платонова В.Б. (рентгеновская дифракция, химический факультет МГУ), к.х.н. Шаталовой Т.Б. (термический анализ, химический факультет МГУ), вед.спец. Максимова С.В. (ПЭМ, химический факультет МГУ), вед.спец. Дворяка С.В. (РФЭС, химический факультет МГУ), к.ф-м.н. Григорьева Ю.В. (ПРЭМ, НИЦ «Курчатовский институт»). Автор лично проводил обработку, анализ и интерпретацию полученных данных.

Работа выполнена в рамках гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для реализации крупных научных проектов по приоритетным направлениям развития науки и техники (075-15-2024-646), а также проектов РНФ №21-73-00157, №22-13-00111 и №22-73-10038-П.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения и списка литературы. Работа изложена на 214 страницах, содержит 181 рисунок, 16 таблиц, 202 ссылки на литературные источники.

2. Обзор литературы

2.1. Основные типы дефектов в полупроводниковых оксидах n-типа

2.1.1. SnO_2

В системе Sn-O доказано существование двух химических соединений: SnO и SnO_2. Несмотря на наличие литературных данных о получении соединений состава Sn_5O_6, Sn_2O_3, Sn_3O_4, SnO_4, вопрос об их существовании является открытым по настоящее время.

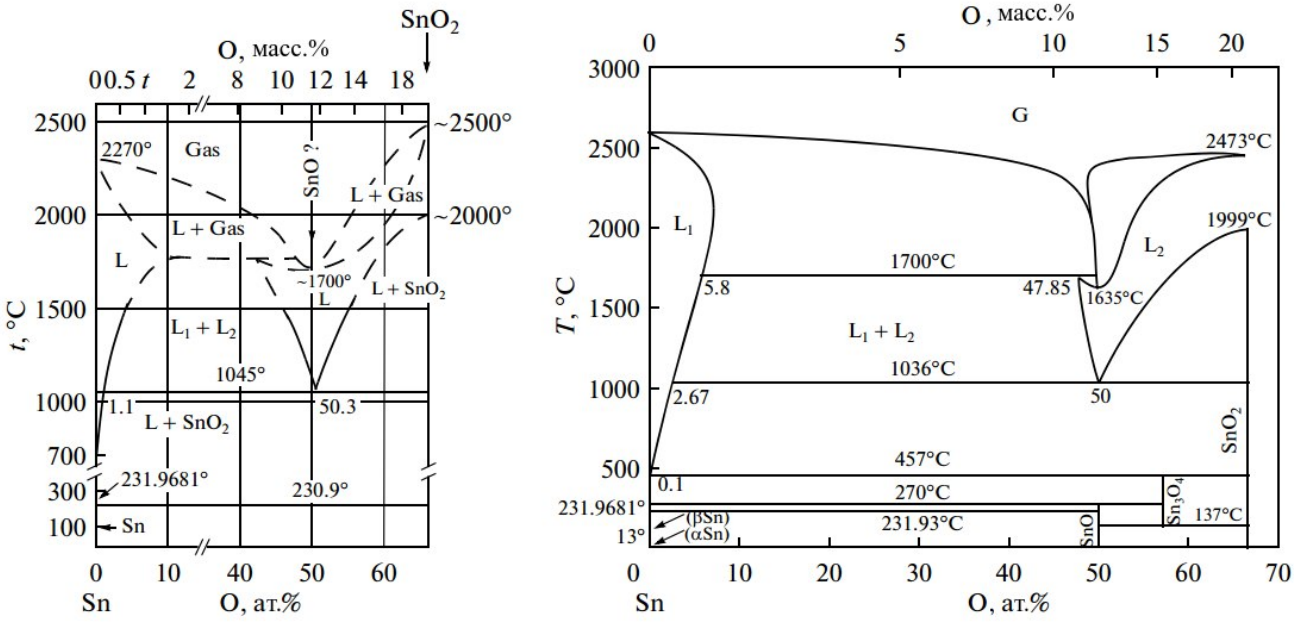


Рисунок 1. Фазовая диаграмма системы Sn-O [11].

Твёрдый оксид олова (II) может быть получен только в метастабильном состоянии: в широком интервале температур это соединение разлагается на олово и оксид олова (IV). По литературным данным, SnO способен разлагаться уже при 175°C, однако количественные изменения могут быть экспериментально зафиксированы только при температурах 450-600°C. Точное значение температуры, при которой начинается разложение SnO, зависит от способа получения образцов и используемого метода анализа. Таким образом, нас будут интересовать свойства именно самого SnO_2 [11].

Оксид олова (IV) образует кристаллы тетрагональной сингонии со структурой рутила. Доказано, что в интервале температур 473-1423 К диоксид олова дефицитен по кислороду, т.е. его состав может быть записан как $SnO_{2-\delta}$. Исследования элементного состава образцов оксида олова (IV) в интервале давлений $1 – 10^6$ Па показали, что стехиометрический состав для этого

соединения не достигается. Максимальное отклонение состава от стехиометрического зависит от температуры и лежит в пределах 10^{-3} – 10^{-2} ат.% [11].

Природа точечных дефектов в SnO_2 была изучена на основе зависимости состава твёрдой фазы от равновесного парциального давления кислорода над ней. В рамках квазихимических представлений это равновесие записывается следующим образом (нотация Крёгера-Винка) [10, 11]:

$$O_O = \frac{1}{2} O_{2(gas)} + V_O^{\cdot} + e' \quad (1)$$

$$O_O = \frac{1}{2} O_{2(gas)} + V_O^{\cdot\cdot} + 2e' \quad (2)$$

Учтём зарядовый баланс: $n = \left[V_O^{\cdot}\right] + 2\left[V_O^{\cdot\cdot}\right]$.

Предполагая, что преобладают дважды ионизированные вакансии кислорода, тогда для константы равновесия K_O получим:

$$K_O = \frac{\left[V_O^{\cdot\cdot}\right] n^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a\left(O_O\right)} \Rightarrow \left[V_O^{\cdot\cdot}\right] = \frac{\left(2 K_O a\left(O_O\right)\right)^{\frac{1}{3}}}{2 p_{O_2}^{\frac{1}{6}}} \quad (3)$$

Аналогично, предполагая, что преобладают единожды ионизированные вакансии, получим:

$$K_O = \frac{\left[V_O^{\cdot}\right] n p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a\left(O_O\right)} \Rightarrow \left[V_O^{\cdot}\right] = \frac{\left(K_O a\left(O_O\right)\right)^{\frac{1}{2}}}{p_{O_2}^{\frac{1}{4}}} \quad (4)$$

Так как величина δ мала, активность кислорода можно считать постоянной в широком интервале температур. Логарифмируя равенства (3) и (4) соответственно, и опуская постоянные, получим зависимости:

$$\log(\delta) \propto \log\left(p_{O_2}^{\frac{-1}{4}}\right) \quad (5) \qquad \log(\delta) \propto \log\left(p_{O_2}^{\frac{-1}{6}}\right) \quad (6)$$

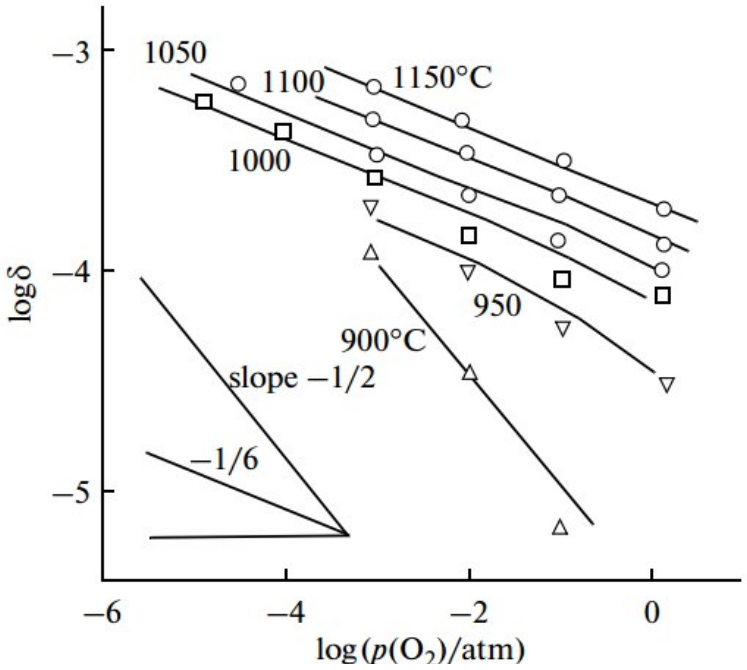


Рисунок 2. Зависимость отклонения от стехиометрии SnO_2 от парциального давления кислорода [11].

На основании экспериментальных данных, представленных в работе [11] (рис. 2), можно заключить, что зависимость (6) применима только при высоких температурах (>900ºC). Значит, при низких температурах значительное влияние на свойства оказывают единожды ионизированные вакансии кислорода.

2.1.2. ZnO

Полная фазовая диаграмма системы Zn-O не построена, однако предложено её T-x сечение [34, 35].

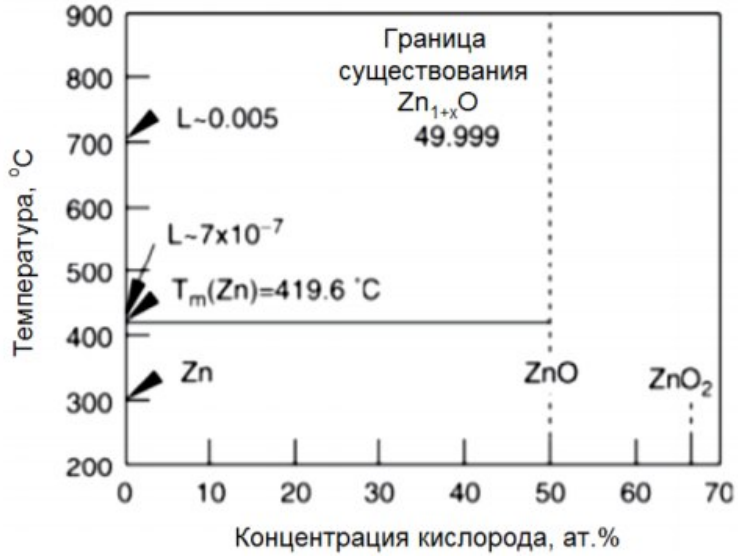


Рисунок 3. Фазовая диаграмма Zn-O [34].

При температурах ниже 200°C помимо оксида цинка существует пероксид цинка ZnO_2. Соединение ZnO_2 имеет структуру пирита. Выше 200°C стабилен только ZnO, для которого наиболее характерна структура вюрцита, которую можно представить как плотнейшую шаровую упаковку (ПШУ) анионов, в которой катионы занимают ½ тетраэдрических пустот. Фаза оксида цинка со структурой сфалерита является метастабильной, монокристаллы ZnO со структурой цинковой обманки не получены. Оксид цинка со структурой каменной соли получен только при высоких давлениях.

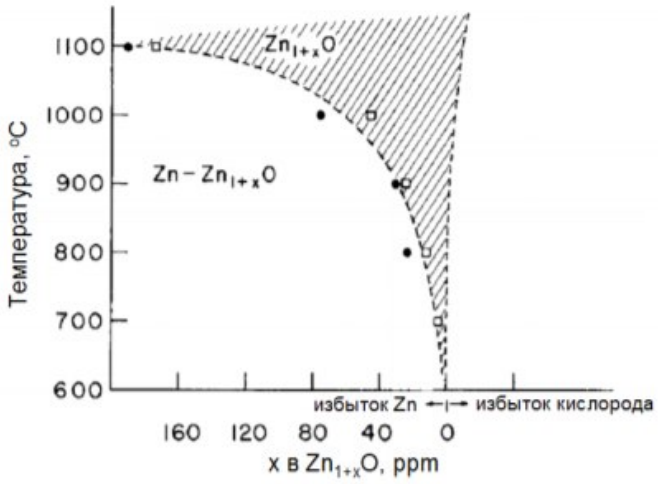


Рисунок 4. Область гомогенности ZnO [35].

Область гомогенности ZnO исследована в интервале температур 600°-1100°C электрохимическим (прямым) методом [35]. Отклонение состава оксида цинка от стехиометрического ($Zn_{1+x}O$) считается следствием образования собственных точечных дефектов. Избыток цинка может быть обусловлен появлением междоузельных атомов цинка или кислородных вакансий.

$$Zn_{Zn} + O_O = Zn_i^{\cdot} + \frac{1}{2}O_{2(gas)} + e' \quad (7)$$

$$O_O = \frac{1}{2}O_{2(gas)} + V_O^{\cdot} + e' \quad (8)$$

$$O_O = \frac{1}{2}O_{2(gas)} + V_O^{\cdot\cdot} + 2e' \quad (9)$$

Присутствие в ZnO однократно ионизированных кислородных вакансий было подтверждено методом ЭПР. В работе [36] были рассчитаны энергии образования различных дефектов оксида цинка. Из результатов (рис. 5) следует, что доминирующим типом дефектов в ZnO являются кислородные вакансии.

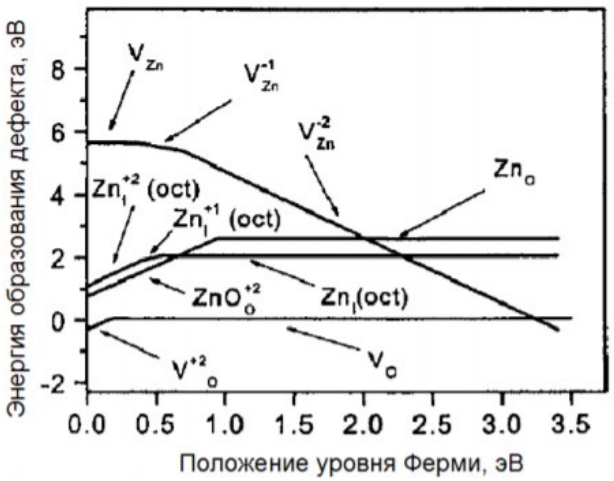


Рисунок 5. Энергия образования дефектов в ZnO.

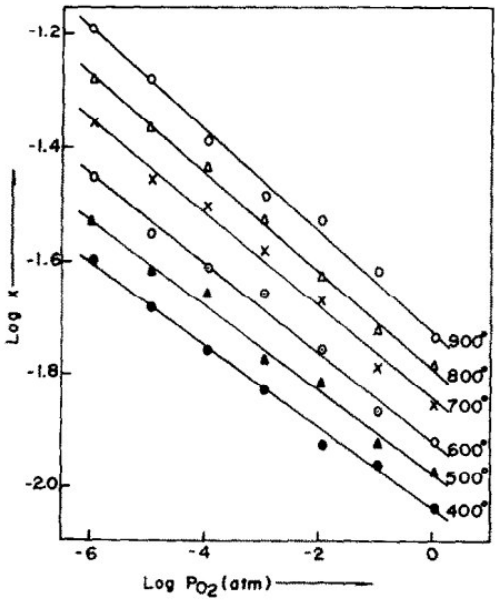


Рисунок 6. Зависимость отклонения состава ZnO от стехиометрического от парциального давления кислорода.

В работе [37] изучено отклонение состава $Zn_{1+x}O$ от стехиометрического в зависимости от парциального давления кислорода p_{O2}. К сожалению, охваченный температурный интервал почти не пересекается с подобным исследованием для SnO_2 (рис. 2). Угловой коэффициент зависимости x от p_{O2} в логарифмических координатах почти одинаков для всех температур и равен примерно 1/15. Эта величина находится за пределами спектра значений, предсказываемых теоретическими выражениями (5-6), полученными ранее, что означает, что для $Zn_{1+x}O$ наблюдается сложная суперпозиция дефектов.

2.1.3. In_2O_3

Экспериментально фазовая диаграмма In-O исследована недостаточно подробно. Существует расчётная T-x проекция фазовой диаграммы, основанная на данных о растворимости кислорода в индии и температурах плавления фаз [38]. Данные о растворимости были получены электрохимическим методом, однако отсутствуют доказательства того, что растворение сопровождается именно образованием фазы In_2O_3. Поэтому, по всей видимости, следует считать, что на диаграмму не нанесены фазы InO и In_2O (хотя состав последней соответствует координате точки эвтектики).

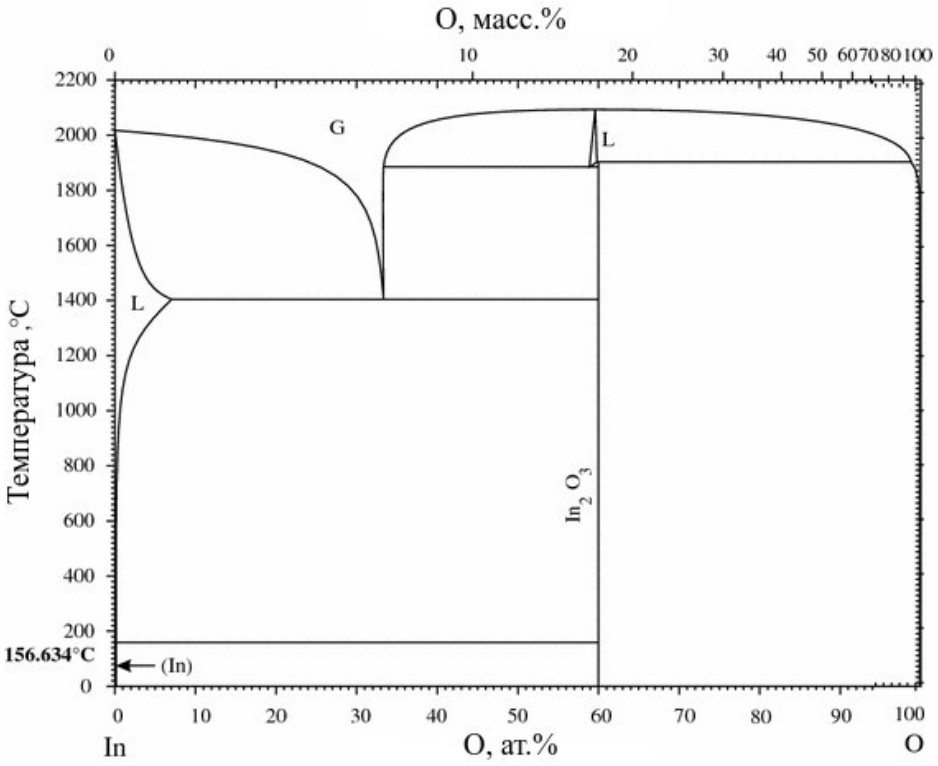


Рисунок 7. Расчётная фазовая диаграмма системы In-O [38].

Для кристаллического оксида индия In_2O_3 известны две модификации: кубическая (биксбиит) и ромбоэдрическая [39]. Ромбоэдрическая модификация образуется при высоких давлениях и имеет структуру корунда. При нормальных условиях стабильна кубическая модификация In_2O_3, она имеет ОЦК решётку, которая представляет собой 2×2×2 сверхструктуру флюорита, в которой ¼ кислородных позиций являются вакантными и имеют упорядоченное расположение. Это приводит к тому, что параметр ячейки a=10.117 Å примерно вдвое больше, чем у материалов со структурой флюорита.

In_2O_3 имеет значительно большее отклонение состава от стехиометрического, чем, например, SnO_2. Согласно данным спектроскопии электронного спинового резонанса (ESR), концентрация основных носителей заряда в In_2O_3 определяется наличием In^{2+} и однократно ионизованных кислородных вакансий. Образование In^{2+} в In_2O_3 происходит из-за дефицита кислорода, причем в кристаллической структуре In_2O_3 на каждую вакансию кислорода приходится два иона In^{2+}.

В том случае, когда основными дефектами являются двукратно ионизованные вакансии кислорода, зависимость концентрации носителей заряда от давления пара кислорода имеет вид $n \propto p_{O_2}^{-1/6}$ (10). Экспериментальные данные подтверждают эту зависимость концентрации носителей заряда от давления пара кислорода для кристаллического In_2O_3 при высоких температурах.

Теоретические расчёты показывают, что при 300K энергия образования кислородных вакансий в In_2O_3 ниже, чем энергия образования атома индия в междоузлии. Также в работе [40] было показано, что, в интервале положений энергии Ферми 1.66-2eV ионизация кислородных вакансий однократная.

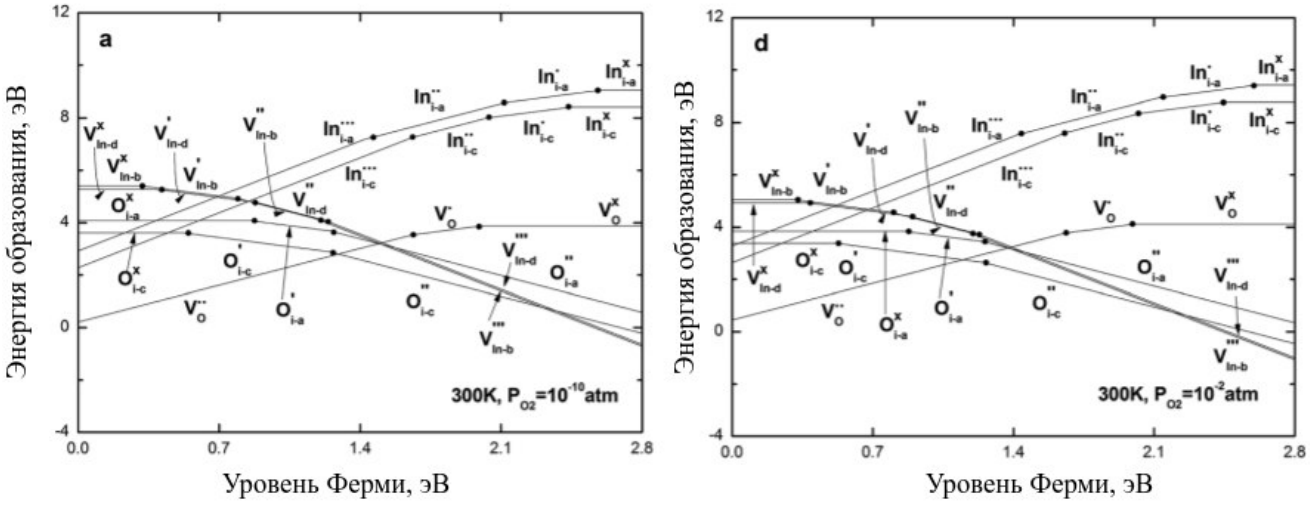


Рисунок 8. Расчётные энергии образования дефектов в In_2O_3 [40].

2.2. Структура поверхности полупроводниковых оксидов n-типа

2.2.1. ZnO

Наиболее термодинамически стабильной поверхностью для ZnO является $(10\bar{1}0)$. Эта поверхность формирует боковые грани шестиугольных призм равновесных кристаллитов ZnO (рис. 9). Терминирующими ионами на ней являются как ионы цинка, так и ионы кислорода (рис. 10). Таким образом, поверхность является неполярной и не несёт избыточного электростатического заряда, что повышает её стабильность [41].

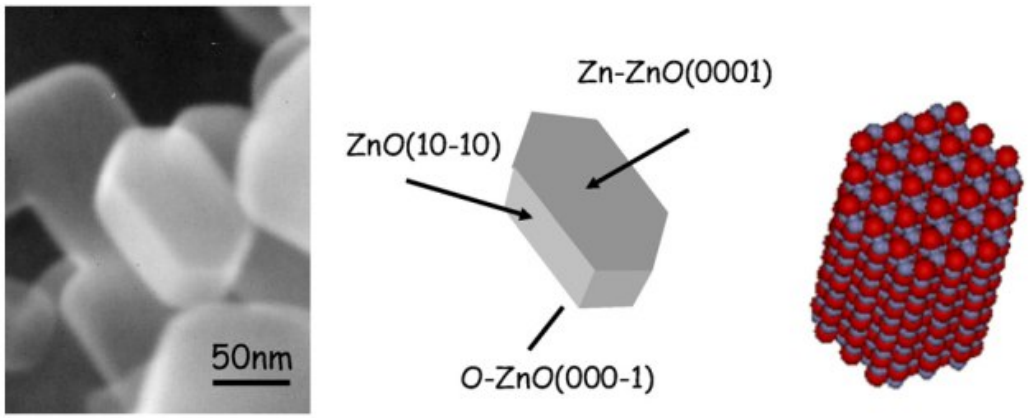


Рисунок 9. Схема поверхностей кристаллитов ZnO [41].

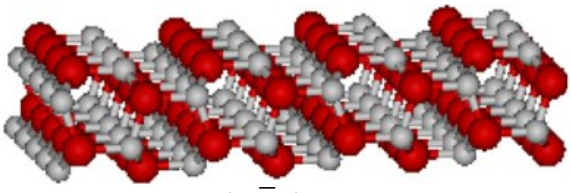


Рисунок 10. Структура поверхности ZnO(10$\bar{1}$0). Серые узлы соответствуют цинку, красные узлы — кислороду [41].

Поверхности, образующие основания шестиугольных призм (рис. 9), являются полярными, т. е. они терминированы ионами цинка, как в случае поверхности Zn-ZnO(0001), или ионами кислорода, как в случае поверхности O-ZnO(000$\bar{1}$) (рис. 11).

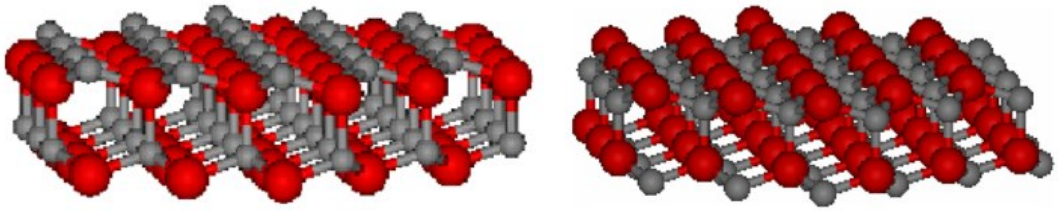


Рисунок 11. Структуры идеальных поверхности Zn-ZnO(0001) (слева) и O-ZnO(000$\bar{1}$) (справа). Серые узлы соответствуют цинку, красные узлы — кислороду [41].

Идеальные поверхности, изображённые на рисунке 11, имеют ненулевую проекцию дипольного момента на нормаль к поверхности. Согласно правилам Таскера [42], такие поверхности нестабильны, и могут стабилизироваться за счёт реконструкции, релаксации, адсорбции или переноса заряда между двумя поверхностями с избыточным электрическим зарядом противоположных знаков. Что касается поверхности O-ZnO, то она может стабилизироваться за счёт хемосорбции водорода с образованием поверхностных гидроксильных групп. Большинство используемых методов синтеза приводят к получению материалов с гидроксилированными поверхностями O-ZnO, называемыми HO-ZnO. Синтез материалов со свободными от водорода поверхностями O-ZnO требует принятия комплекса мер, направленных на недопущение адсорбции водорода и влаги из воздуха на поверхности оксида. Для чистых истинных поверхностей O-ZnO наблюдается реконструкция, заключающаяся в образовании упорядоченных массивов поверхностных кислородных вакансий (рис. 12), что делает эту поверхность крайне реакционно способной.

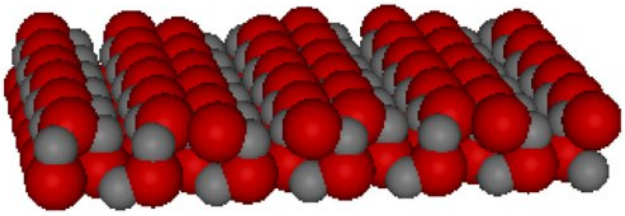


Рисунок 12. Реконструкция поверхности O-ZnO(000$\bar{1}$). Серые узлы соответствуют цинку, красные узлы — кислороду [41].

В случае поверхности Zn-ZnO не было обнаружено специфического механизма реконструкции. Считается, что поверхность стабилизируется за счёт образования неупорядоченных дефектов или за счёт переноса заряда [41].

2.2.2. In_2O_3

Наиболее термодинамически стабильной поверхностью оксида индия является $In_2O_3(111)$ (тип 2 по Таскеру) [43]. По данным, полученным методом дифракции медленных электронов, структура поверхности практически совпадает с усечённой по направлению [111] структурой биксбиита, за исключением небольшого смещения в направлении [111] анионов кислорода в результате релаксации поверхности.

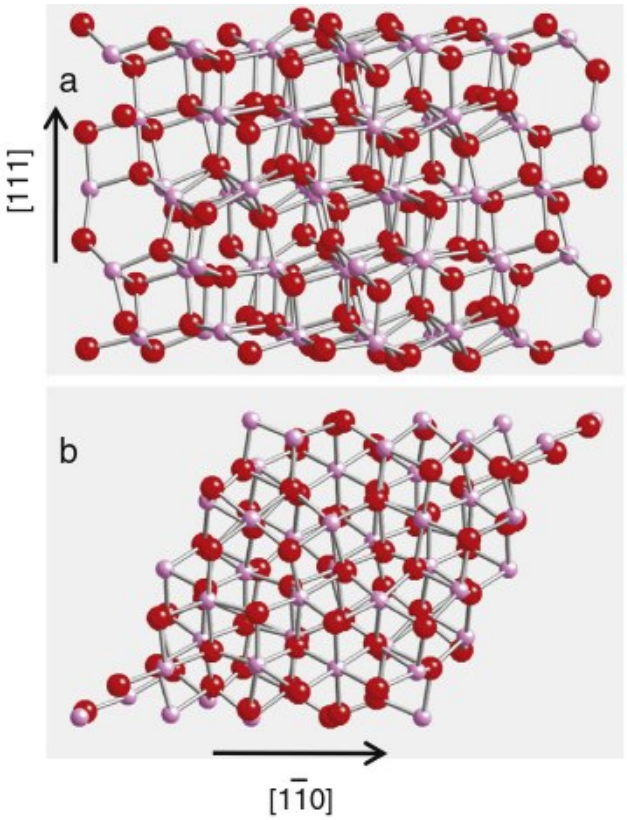


Рисунок 13. Структура поверхности $In_2O_3(111)$ после релаксации. Розовые узлы соответствуют индию, красные узлы — кислороду [43].

Состав и структура этой поверхности в реальных условиях являются достаточно лабильными. Стехиометрическая поверхность легко хемосорбирует H_2O из газовой фазы, образуя гидроксилированную поверхность. Адсорбционная ёмкость гидроксилированной поверхности по отношению к CO_2 меньше, чем для стехиометрической поверхности. Стехиометрическая поверхность может быть восстановлена нагреванием в вакууме или инертном газе, при этом восстановленная поверхность будет содержать адатомы индия. Отметим, что реконструкция с образованием кислородных вакансий не характерна для

стехиометрической поверхности $In_2O_3(111)$ даже при нагревании в глубоком вакууме [44]. Более глубокое восстановление, например нагревание в атмосфере водорода, приводит к появлению капель металлического индия на поверхности оксида. Восстановленная поверхность может быть вновь окислена при нагревании в кислород-содержащей атмосфере [45].

2.2.3. SnO_2

Наиболее термодинамически стабильной поверхностью оксида олова является $SnO_2(110)$, при этом поверхностная энергия возрастает в ряду (110) < (100) < (101) [46]. Стехиометрическая поверхность $SnO_2(110)$ содержит мостиковые ионы кислорода, соединяющие пары координационно-насыщенных катионов олова (Sn_{6c}), и координационно-ненасыщенные катионы олова (Sn_{5c}) (рис. 14). Релаксация поверхности $SnO_2(110)$ приводит к небольшому смещению узлов (рис. 15), но не нарушает трансляционную симметрию поверхности.

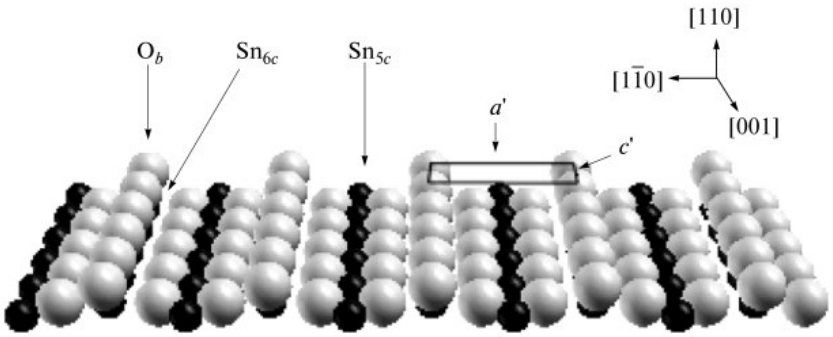


Рисунок 14. Структура идеальной поверхности $SnO_2(110)$. Чёрные узлы соответствуют индию, серые узлы — кислороду [11, 42].

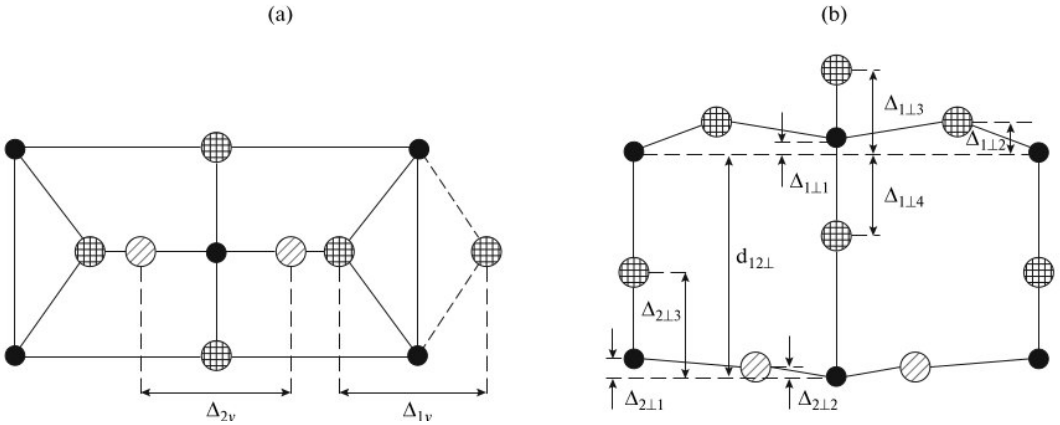


Рисунок 15. Релаксация поверхности $SnO_2(110)$. Чёрные узлы соответствуют олову, штриховка — кислороду [11].

Основным типом дефектов, формирующихся на поверхности $SnO_2(110)$, являются вакансии кислорода. Наиболее стабильны вакансии кислорода в слоях Sn_2O_2, наличие которых приводит к понижению степени окисления катионов олова до +2 (что соответствует составу SnO). При отжиге в атмосфере с низким парциальным давлением кислорода (например, в

инертной атмосфере), можно получить восстановленную поверхность, которая характеризуется высокой концентрацией и упорядочением кислородных вакансий с образованием поверхностных двумерных сверхструктур [11].

2.3. Зонная структура полупроводниковых оксидов n-типа

Все рассматриваемые оксиды являются широкозонными прямозонными полупроводниками. Ширина запрещённой зоны (фундаментальная, 300 К) для каждого из них приведена в таблице 1.

Таблица 1. Фундаментальная ширина запрещённой зоны для рассматриваемых оксидов [11, 20, 33].

ZnO	**SnO_2**	**In_2O_3**
3.4eV	3.6eV	2.9eV

Для SnO_2 переход с верхнего уровня валентной зоны на нижний уровень зоны проводимости запрещён, в соответствии с различием в их симметрии (рис. 17). Первый удовлетворяющий правилам отбора уровень валентной зоны находится на 0.15 эВ ниже верхнего уровня. В контексте оптических свойств это означает, что необходимая для фотогенерации носителей заряда энергия фотонов (оптическая ширина запрещённой зоны) составляет, на самом деле, 3.75 эВ (табл. 2).

Для In_2O_3 характерна схожая с SnO_2 картина, переход с потолка валентной зоны на нижний уровень зоны проводимости тоже запрещён, что приводит к увеличению оптической ширины запрещённой зоны до 3.6 эВ. Для нанокристаллических образцов запрет может сниматься за счёт частичного искажения симметрии уровней.

Таблица 2. Оптическая ширина запрещённой зоны для рассматриваемых оксидов [11, 20, 33].

ZnO	**SnO_2**	**In_2O_3**
3.4eV	3.75eV	3.6eV

Наличие в образце дефектов приводит к созданию в запрещенной зоне дополнительных уровней. Положение этих уровней зависит от природы дефекта. Для SnO_2 было показано, что рост концентрации кислородных вакансий приводит к росту проводимости [47]. Это значит, что кислородные вакансии являются донорными уровнями, то есть находятся ближе к зоне проводимости.

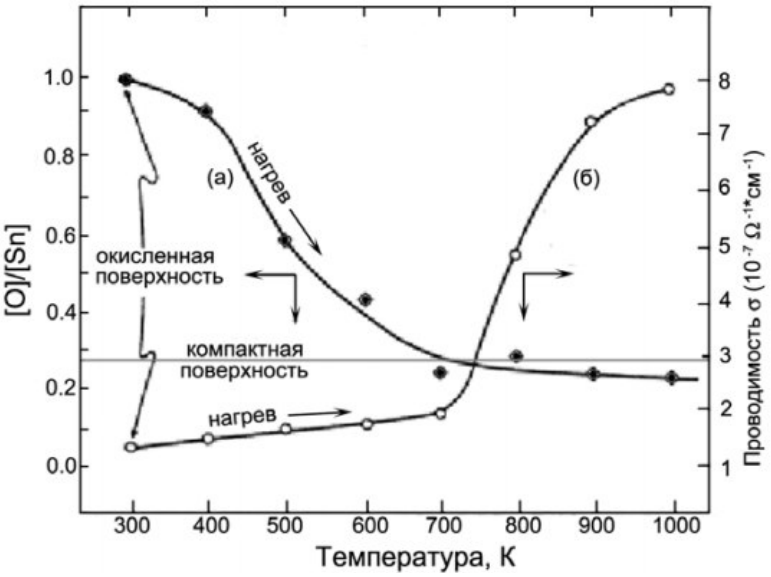


Рисунок 16. Зависимость проводимости от отклонения состава SnO_2 от стехиометрического.

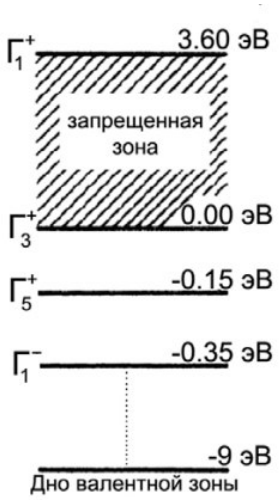


Рисунок 17. Схема зон SnO_2.

Для ZnO положение уровней различных дефектов, в том числе и кислородных вакансий, было определено расчётным путём (рис. 18) [3, 48]. Из приведённых схем следует, что для ZnO кислородные вакансии служат донорными уровнями, как и для SnO_2. То же наблюдается и в случае In_2O_3 [40].

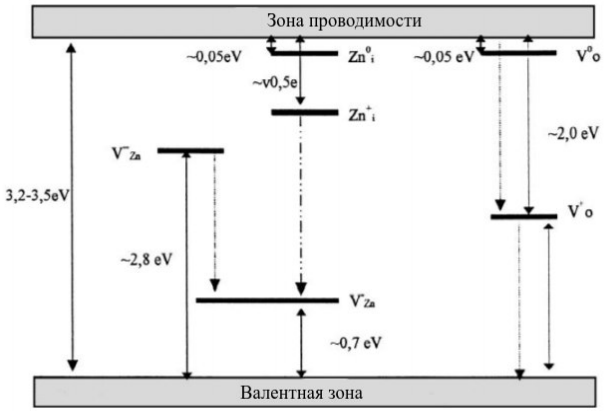


Рисунок 18. Схема дефектных уровней в запрещённой зоне ZnO.

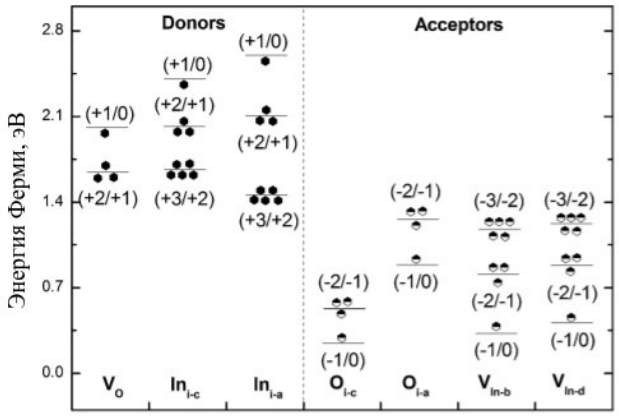


Рисунок 19. Схема дефектных уровней в In_2O_3.

Однако следует отметить, что расчётные значения энергии дефектных уровней сильно зависят от используемых моделей. Ранние работы не учитывали взаимодействия между различными дефектами, приводящие к формированию комплексов дефектов, таких как $Zn_i - V_O$ [3]. В таблице 3 приведён обзор предложенных в литературе значений энергии уровней, создаваемых в запрещённой зоне различными дефектами и их комплексами. Из приведённых данных следует, что, варьируя методы и параметры расчёта, для одного и того же дефекта

можно получить значительно различающиеся значения энергии, причём не только количественно, но и качественно (донорный/акцепторный характер уровня).

Таблица 3. Расчётные энергетические уровни дефектов в ZnO, предложенные в литературе [3].

Дефект	Энергетические уровни, эВ
V_{Zn}	1,72; 1,93; 2,2; 3,06
V_{Zn}^{-}	2,11; 2,6; 2,66; 2,95; 3,14
V_{Zn}^{2-}	0,56; 3,05
Zn_i^0	0,05; 0,061; 1,03
Zn_i^t	0,031; 0,1; 0,46
Zn_i^{+}	0,2; 0,25; 0,5; 0,99
Zn_i^{2+}	0,08; 0,15
V_O^O	0,05
V_O	1,62; 2,3; 2,56; 3,0
V_O^{+}	0,84; 2,0; 2,36; 3,1
V_O^{2+}	0,25; 0,61; 1,2
H_i	0,03-0,05
O_i	0,73; 2,28; 2,96
O_i^{-}	1,83; 3,02
O_i^{2-}	2,41; 2,61
O_{Zn}	2,38
$V_O Zn_i$	2,16

В частности, многие годы оставался неясным вопрос, важный для практической интерпретации электрофизических свойств материалов на основе прозрачных полупроводниковых оксидов: являются кислородные вакансии мелкими или глубокими донорами? С одной стороны, в работах [49, 50] кислородные вакансии в ZnO и SnO_2 относят к мелким донорами (<0,1 эВ), с другой стороны, в работах [51, 52, 53] их относят к глубоким донорам (≥0,5 эВ). Согласно современным представлениям, изложенным в обзорах [39, 54], в ZnO кислородные вакансии являются «средними» и глубокими донорами, энергия перехода 0,25 эВ ($V_O^0 \rightarrow V_O^{2+}$) и 0,64 эВ ($V_O^0 \rightarrow V_O^{+}$), соответственно. В In_2O_3 они являются мелкими донорами, чьи уровни лежат внутри зоны проводимости («резонансные» доноры). В SnO_2, как и в случае ZnO, они являются «средними» и глубокими донорами, энергия перехода 0,15 эВ (приписывается поверхностным кислородным вакансиям) и 0,35 эВ ($V_O^0 \rightarrow V_O^{2+}$), соответственно. Однократно ионизованные кислородные вакансии склонны к диспропорционированию в ZnO и SnO_2.

Для экспериментального определения оптической ширины запрещённой зоны может быть использован метод Таука, основанный на линеаризации участка спектра оптического поглощения материала в специальных координатах [55, 56, 57]:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (11),$$

где h — постоянная Планка; ν — частота излучения; E_g — ширина запрещённой зоны; B — константа; α — коэффициент экстинкции, соответствующий частоте ν; γ — показатель степени, соответствующий типу перехода. Координаты, используемые в методе Таука, можно получить, рассмотрев вероятность электронного перехода с уровня E_1 на уровень E_2, дающуюся, согласно квантовой механике, как (суммирование подразумевается по состояниям валентной зоны, удовлетворяющим условию перехода $E_1 + h\nu = E_2$):

$$P_{v \to c} \propto \sum \rho_v(E_1) P_{1 \to 2} = \sum \rho_{vc}(h\nu) \left| \langle 1 | H' | 2 \rangle \right|^2 \quad (12).$$

Если вычислить сцеплённую плотность состояний ρ_{vc} и учесть влияние симметрии системы на матричный элемент перехода $\langle 1 | H' | 2 \rangle$, то можно выделить 4 типа переходов, соответствующих следующим значениям γ:

- прямой разрешённый, $\gamma = 1/2$;
- непрямой разрешённый, $\gamma = 2$;
- прямой запрещённый, $\gamma = 3/2$;
- непрямой запрещённый, $\gamma = 3$.

При работе с непрозрачными материалами, такими как порошки нанокристаллических оксидов, спектры оптического поглощения обычно получают из спектров диффузного отражения (англ.: UV-Vis DRS) при помощи преобразования Кубелки-Мунка [57, 58]:

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (13),$$

где $R_\infty = R_{образца}/R_{стандарта}$ — это отражающая способность бесконечно толстого образца, а K и S — коэффициенты поглощения и рассеяния соответственно. При этом значении функции Кубелки-Мунка $F(R_\infty)$ подставляют в выражение (11) вместо коэффициента экстинкции.

2.4. Зонная структура и проводимость нанокомпозитов на основе полупроводниковых оксидов n-типа

При модифицировании матриц широкозонных полупроводниковых оксидов платиной и/или палладием, в концентрации около 1 масс. %, благородные металлы формируют собственную фазу в форме металлических или частично окисленных наночастиц. Низкое содержание в совокупности с малым размером частиц, как правило, не позволяет обнаруживать фазы, содержащие модификатор, методом порошковой рентгеновской дифракции. Модификаторы кристаллизуются в виде кластеров, находящихся в контакте с зёрнами полупроводникового оксида. Для платины характерно широкое распределение частиц по размерам и образование крупных агрегатов (до 100 нм), в то время как кластеры палладия на матрице оксида олова имеют средний размер порядка 2 нм и узкое распределение по размерам [59].

2.4.1. Контакты Шоттки

Контакт металлических кластеров с зёрнами полупроводникового оксида приводит к обмену электронами между этими двумя системами, что, в свою очередь, приводит к уравниванию их уровней Ферми и искривлению зон (англ. band-bending) в области контакта [60].

В зависимости от соотношения работ выхода металла и полупроводника, образующих контакт, возможно образование двух типов контактов:

- омический контакт ($\Phi_{Metal} < \Phi_{Semiconductor}$ в случае полупроводников n-типа, рис. 20);
- барьер Шоттки ($\Phi_{Metal} > \Phi_{Semiconductor}$ в случае полупроводников n-типа, рис. 22).

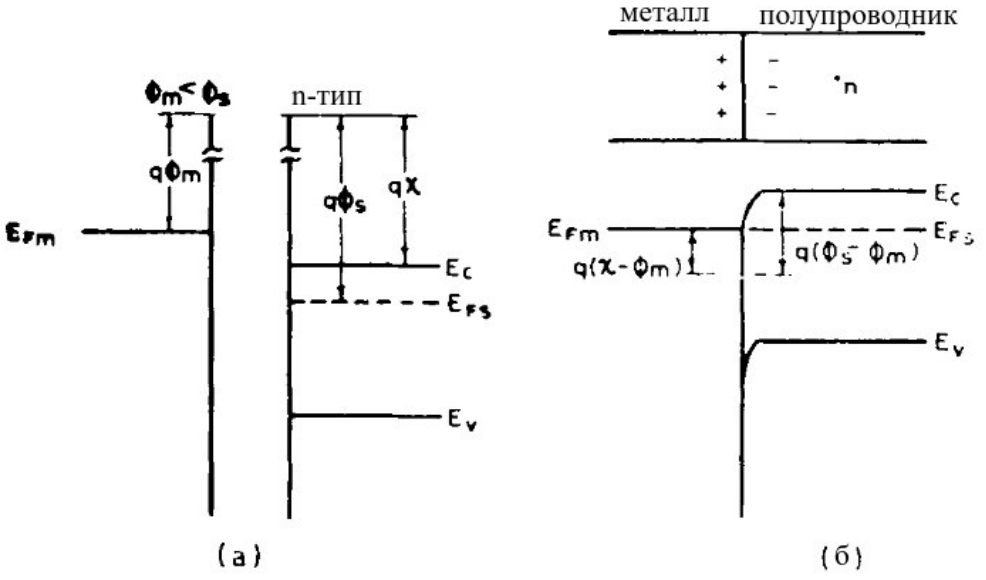


Рисунок 20. Схема образования омического контакта металл-полупроводник: (а) до образования контакта, (б) — после [27].

Образование омического контакта сопровождается переходом части электронов металла в приповерхностный слой полупроводника. При этом полупроводник обогащается основными носителями заряда, благодаря чему данный тип контакта является антиблокирующим [60], то есть вольт-амперная характеристика такого контакта симметрична и линейна. Если приложить потенциал к омическому контакту, то падение напряжения будет распределено сообразно сопротивлению материалов контакта, то есть практически всё падение напряжения будет происходить на полупроводнике (рис. 21).

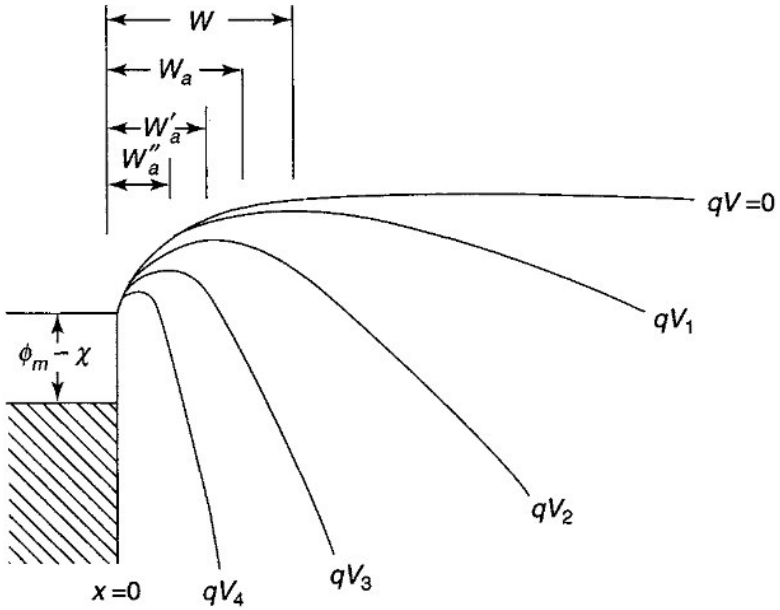


Рисунок 21. Приложение внешнего электрического потенциала к омическому контакту металл-полупроводник, $V_4 > V_3 > V_2 > V_1 > 0$ [61].

В случае контакта Шоттки наблюдается противоположный процесс: часть электронов полупроводника переходят в металл, что приводит к появлению в полупроводнике приповерхностного обеднённого слоя в области контакта (рис. 22). Существование приповерхностного обеднённого слоя выражается на зонной диаграмме потенциальным барьером, высота которого равна $\Phi_{Bn} = \Phi_m - \chi_S$ (т. н. предел Шоттки-Мотта).

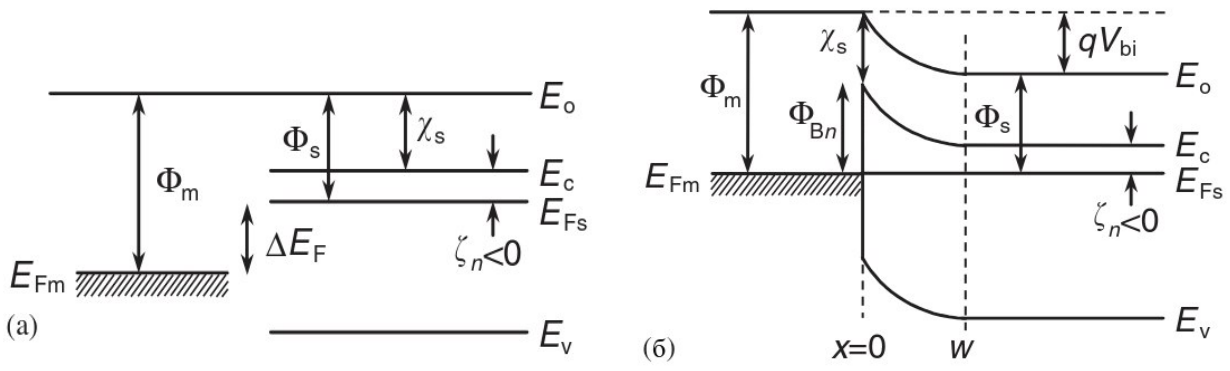


Рисунок 22. Схема образования барьера Шоттки для полупроводника n-типа (по Шоттки-Мотту): (а) - до образования контакта, (б) — после [62].

Толщина этого обеднённого слоя зависит от глубины проникновения электрического поля в полупроводник, которая выражается дебаевской длиной (14).

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{q^2 n_{bulk}}} \quad (14)$$

Выражение для дебаевской длины выводится из аналитического рассмотрения данной системы, которое сводится к решению уравнения Пуассона, описывающего связь между электростатическим потенциалом и пространственным распределением плотности заряда. В одномерном случае:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{-\rho(x)}{\epsilon \epsilon_0}; \rho(x) = e(p(x) - n(x)) \quad (15),$$

где за *n(x)* и *p(x)* обозначены зависимости концентрации электронов и дырок, соответственно, от координаты. Такая форма записи уравнения Пуассона часто встречается в литературе, однако не в полной мере отражает физику рассматриваемой нами системы, а именно: при движении вглубь зерна полупроводника ($x \to \infty$) нескомпенсированная плотность заряда должна убывать, приближаясь к нулю. При этом, рассматриваемые полупроводниковые оксиды являются полупроводниками *n*-типа, для которых: $n_b \gg p_b \Rightarrow n(x) > p(x)$. Разрешить это противоречие можно, если учесть заряд и концентрацию кислородных вакансий, ионизация которых приводит к проявлению *n*-типа проводимости, казалось бы, собственными полупроводниками. Тогда выражение для плотности заряда примет вид (16).

$$\rho(x) = e(p(x) - n(x) + [V_O^{\cdot}] + [V_O^{\cdot\cdot}]) \quad (16)$$

Концентрация носителей заряда в электрическом поле, в приближении химической однородности полупроводника, будет описываться каноническим распределением (распределением Больцмана, 17).

$$n(x) = n_b \exp\left(\frac{e\varphi(x)}{k_B T}\right); p(x) = p_b \exp\left(\frac{-e\varphi(x)}{k_B T}\right) \quad (17)$$

При подстановке (16, 17) в уравнение Пуассона получается уравнение Пуассона-Больцмана, аналитическое решение которого — достаточно сложная задача. Однако возможно приближённое решение в слабом поле (разложение экспонент в ряд Тейлора до 1 члена):

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0}(n_b + p_b)\frac{e\varphi(x)}{k_B T} \approx \frac{e\, n_b}{\epsilon \epsilon_0}\frac{e\varphi(x)}{k_B T} \stackrel{def}{=} \frac{1}{\lambda_D^2}\varphi(x) \quad (18),$$

в котором дебаевская длина играет роль масштабирующей константы. Подробнее это станет видно из решения приближённого уравнения в разделе 2.7.

На практике высота потенциального барьера Шоттки редко описывается пределом Шоттки-Мотта. Это обусловлено тем, что предел Шоттки-Мотта — это идеализированное описание контакта металл-полупроводник, не учитывающее существование поверхностных состояний (энергетические уровни которых могут попадать в том числе внутрь запрещённой зоны), или их появление в результате взаимодействия поверхностей. В случае высокой плотности поверхностных состояний, можно сформулировать противоположный предел — т. н. предел Бардина (англ. Bardeen limit), в котором предполагается существование большого числа поверхностных состояний, покрывающих весь диапазон энергий внутри запрещённой зоны [62].

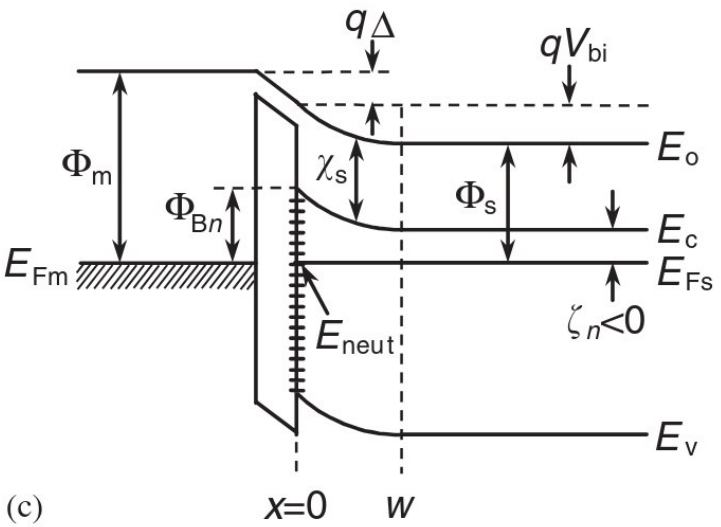


Рисунок 23. Схема формирования барьера Шоттки по Бардину [62].

По Бардину, среди поверхностных состояний существует распределение по энергии, разделяющее их на состояния донорного характера и акцепторного характера, которые разделяют состояния с нейтральным характером (при этом состояния с нейтральным характером имеют одну, точно определённую, энергию E_{neut} внутри запрещённой зоны). Условия равновесия требуют, чтобы $E_{Fs}=E_{neut}$, что приводит к пиннингу уровня Ферми (англ. Fermi level pinning) вблизи поверхности полупроводника. К тому же, модель Бардина включает в себя некоторый контактный слой, разделяющий поверхностные состояния полупроводника и металла, часто моделируемый как диэлектрик. В контексте рассматриваемых материалов для газовых сенсоров, такой слой действительно может существовать за счёт адсорбции атмосферных газов на поверхности полупроводника в ходе синтеза.

В общем случае, поведение контактов металл-полупроводник описывается суперпозицией моделей Шоттки-Мотта и Бардина, то есть, лишь частичный пиннинг уровня Ферми поверхностными состояниями [62]:

$$\Phi_{Bn} = S(\Phi_m - \chi_S) + (1-S)(E_C - E_{neut}) \quad (19).$$

На рисунке 24 приведены средние опубликованные в литературе значения работы выхода электрона (Ф) из поликристаллических плёнок рассматриваемых оксидов и металлического золота. Из приведённых значений следует, что, при реализации предельного случая по Шоттки-Мотту, рассмотренного выше, использование золота как материала контактов должно приводить к образованию барьеров Шоттки (выпрямляющих контактов).

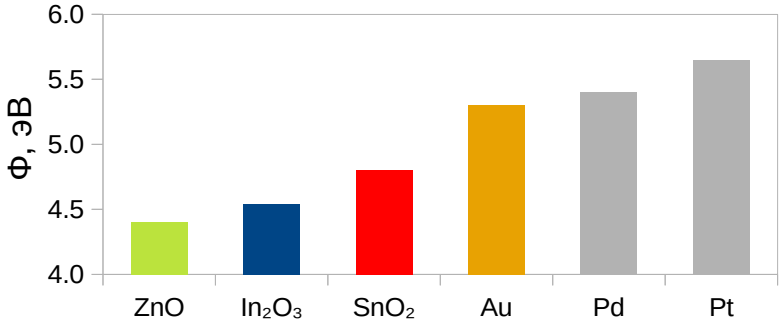


Рисунок 24. Гистограмма значений работы выхода электрона (Ф) из поликристаллических плёнок рассматриваемых оксидов и металлических Au, Pd, Pt, по данным [2, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73].

2.4.2. Механизмы транспорта носителей заряда

Самой простой математической моделью транспорта носителей заряда является диффузионно-дрейфовая модель [60]. В приближении однородной концентрации носителей заряда в полупроводнике, диффузионными эффектами можно пренебречь и рассмотреть лишь дрейфовую подвижность носителей заряда. В этом случае предполагается линейная зависимость дрейфовой скорости носителей заряда от напряжённости приложенного электрического поля, которая выражается через коэффициент подвижности μ:

$$v_d = \mu E \quad (20),$$

где величины E и v_d в общем случае являются векторными, а μ — тензором. Тогда плотность тока носителей заряда j определяется как:

$$j = e \sum_i z_i n_i v_{d,i} = e E \sum_i z_i n_i \mu_i \quad (21),$$

что в случае электронной проводимости и полупроводника n-типа упрощается до:

$$j = e n \mu E = \sigma E \quad (22),$$

где $\sigma = e n \mu$ (23) — удельная проводимость, См/м (в общем случае тензорная величина). Выражение (22) есть ни что иное, как закон Ома, более привычная форма записи которого выглядит как:

$$I = GU = U/R \quad (24),$$

где $G=1/R$ — проводимость, См. Вольт-амперная характеристика материала, подчиняющегося модели дрейфового транспорта, является линейной, с углом наклона $\alpha = \arctan(1/R)$. Линейность вольт-амперной характеристики (ВАХ) отражается отсутствие зависимости подвижности носителей заряда от напряжённости приложенного внешнего поля.

Однако, в полупроводниках, и тем более в гетероструктурах на их основе, часто реализуются более сложные механизмы транспорта носителей заряда, подвижность носителей заряда в которых зависит от напряжённости приложенного поля, приводя к нелинейности ВАХ. Некоторые такие механизмы схематично представлены на рисунке 25.

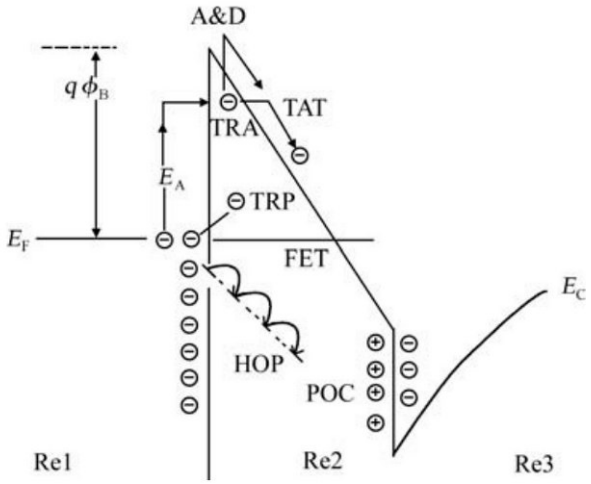


Рисунок 25. Механизмы транспорта носителей заряда через потенциальный барьер: аррениусовский (A&D); туннелирование, облегчённое ловушками (TAT); автоэлектронная эмиссия (FET); прыжковый механизм (HOP) [74].

2.4.2.1. Термическая активация

Механизм термически-активируемого транспорта реализуется при малых высоте и протяжённости потенциального барьера, ионизации локализованных (например, дефектных) уровней, а также при наличии энергии термических флуктуаций, достаточной для преодоления барьера «горячими» электронами ($kT \gtrsim E_B$). Температурная зависимость проводимости при термически активируемом транспорте носителей заряда имеет вид уравнения Аррениуса:

$$I = e\mu nE \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right) \quad (25).$$

Отметим, что реализация этого механизма транспорта не приводит к нелинейной ВАХ, поскольку выражение (25) не содержит дополнительных функций напряжённости поля, по сравнению с законом Ома (24).

2.4.2.2. Термоэлектронная эмиссия

Термоэлектронная эмиссия (англ. thermionic emisson) проявляется в гетероструктурах с барьером Шоттки, если энергия термических флуктуаций всё ещё недостаточна для полноценной термической активации, однако уже сопоставима с высотой потенциального барьера ($kT \lesssim E_B$). Термоэлектронный механизм транспорта носителей заряда заключается в туннелировании через потенциальный барьер, которое облегчается за счёт сообщения термическими флуктуациями носителям заряда дополнительной энергии, благодаря чему уменьшается эффективная толщина потенциального барьера. При низких температурах имеет место автоэлектронная эмиссия, которая заключается в туннелировании электронов через

полную толщину потенциального барьера, т. к. при низких температурах энергия термических флуктуаций мала и туннелирование происходит практически со дна зоны проводимости [75].

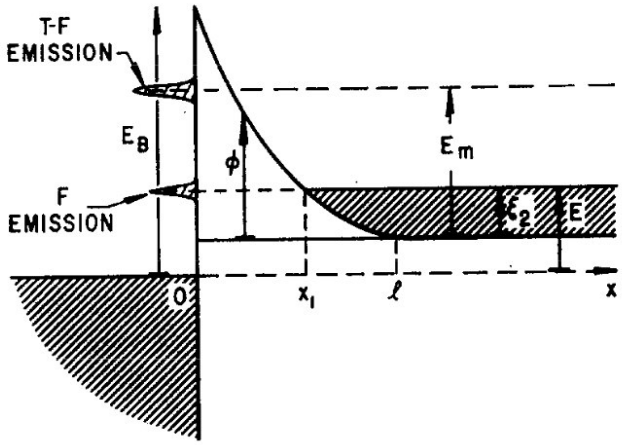


Рисунок 26. Схема барьера Шоттки для процессов термоэлектронной (T-F) и автоэлектронной (F) эмиссии [75].

Теоретическая вольт-амперная характеристика транспорта через барьер Шоттки по механизму термоэлектронной эмиссии, а также её дифференциальная форма, выглядят как (26) [76].

$$I = A_{\text{eff}} A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{e}{kT}\left(\phi_{\text{B}} - \sqrt{\frac{eE}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}}\right)\right) \qquad \frac{d\ln I}{dV} = \frac{e}{4kT}\left(\frac{e}{\pi\varepsilon_0\varepsilon}\right)^{1/2} (V)^{-1/2} \quad (26)$$

Таким образом, можно выяснить, происходит ли транспорт носителей заряда по этому механизму, при помощи построения ВАХ в координатах $\frac{d\ln(I)}{dV}(\frac{1}{\sqrt{V}})$ (27).

2.4.2.3. Механизм Пула-Френкеля

Механизм транспорта по Пулу-Френкелю заключается в понижении эффективной высоты потенциального барьера, соответствующего ловушке, за счёт приложенного внешнего электрического поля. Данный механизм был впервые сформулирован для диэлектриков, так как проявляется в материалах с очень малой концентрацией свободных носителей заряда и при высокой напряжённости приложенного поля (10^5 В/см), однако в соответствующих условиях он может быть применён и к полупроводникам [77].

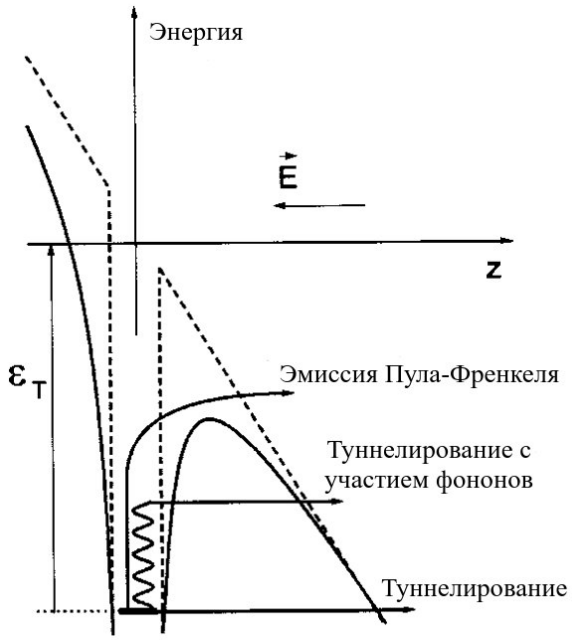


Рисунок 27. Понижение высоты потенциального барьера по механизму Пула-Френкеля [77].

Вольт-амперная характеристика транспорта по Пулу-Френкелю описывается уравнением (28) и линеаризуется в координатах, соответствующих выражению (29).

$$J = q\mu N_C E \exp\left[\frac{-q\left(\phi_T - \sqrt{\frac{qE}{\pi\varepsilon_r\varepsilon_0}}\right)}{k_b T}\right] \quad (28)$$

$$\ln(I/V) = C_1 + C_2\sqrt{V} \quad (29)$$

2.5. Фотопроводимость нанокристаллических полупроводниковых оксидов n-типа

2.5.1. Генерация неравновесных носителей заряда под действием света

До этого мы рассматривали объёмные концентрации носителей заряда как некоторые константы, зависящие, по большей части, от условий синтеза образцов, или же зависящие неявно от обеднения зоны проводимости. Теперь нам необходимо рассмотреть, как влияет облучение квантами света на концентрацию носителей заряда в образце.

При поглощении полупроводником кванта света с энергией, большей, чем ширина запрещённой зоны, с некоторой вероятностью происходит переход электрона из валентной зоны в зону проводимости. Образованные таким образом носители заряда называются неравновесными. Прирост проводимости $\Delta\sigma$ полупроводникового материала в результате генерации неравновесных носителей заряда Δn и Δp, в предположении дрейфового механизма

транспорта носителей заряда, выражается формулой (30), где μ_i – подвижности соответствующих носителей [13].

$$\Delta\sigma = e\left(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p\right) \quad (30)$$

Установим связь между мощностью светового потока и концентрацией неравновесных носителей. Запишем кинетические уравнения процессов генерации и рекомбинации неравновесных носителей заряда:

$$\begin{cases} \dfrac{d n_b}{dt} = G_T - R + G_P = G_P - \left(R - G_T\right) \stackrel{def}{=} G_P - R_{eff} \\ \dfrac{d p_b}{dt} = G_T - R + G_P = G_P - R_{eff} \end{cases} \quad (31)$$

Здесь G_T – это тепловая генерация, G_P – фотогенерация, а R_{eff} – эффективная скорость рекомбинации неравновесных носителей заряда (т.е. включает тепловую генерацию). Следуя работе [60], введём времена жизни неравновесных носителей заряда как $\tau = \dfrac{n - n_0}{R_{eff}}$ (32). Если рассматривать прямую генерацию и рекомбинацию зона-зона, то средние времена жизни электронов и дырок равны, так как генерация и рекомбинация одного электрона и одной дырки – это один и тот же элементарный акт. Тогда система кинетических уравнений эквивалентна:

$$\begin{cases} \dfrac{d n_b}{dt} = G_P - \dfrac{n_b - n_b(t=0)}{\tau} \\ \dfrac{d p_b}{dt} = G_P - \dfrac{p_b - p_b(t=0)}{\tau} \end{cases} \quad (33).$$

Допустим, в момент времени $t = 0$ включили генерацию. Тогда, решение системы в стационарном режиме $\left(t \to \infty\right)$ выглядит так:

$$\begin{cases} n_b(t) = n_b(0) + G_P \tau \\ p_b(t) = p_b(0) + G_P \tau \end{cases} \quad (34).$$

Заметим, что произведение $G_P \tau$ равно избыточной концентрации носителей заряда, то есть $\Delta n = \Delta p = G_P \tau$. Множитель G_P определяется мощностью светового потока P_λ $\left(Bm/м^2\right)$ и средней длиной волны источника излучения λ: $G_P = \dfrac{\lambda P_\lambda}{hc}$ (35). Тогда увеличение проводимости за счёт фотогенерации зона-зона можно записать как (36).

$$\Delta\sigma = e\left(\mu_n + \mu_p\right)\frac{\tau \lambda P_\lambda}{hc} \quad (36)$$

2.5.2. Экситоны

До этого момента рассмотрение электронных переходов под действием света не включало в себя следующий факт: между неравновесными электроном (в зоне проводимости) и дыркой (в валентной зоне), образовавшимися в результате поглощения полупроводником кванта света, может существовать значительное электростатическое взаимодействие. Это взаимодействие приводит к образованию водородоподобной квазичастицы – экситона, которая, не имея заряда, может значительно легче перемещаться по кристаллу, чем свободные неравновесные носители заряда.

Гамильтониан такой системы выглядит как выражение (37) [60]. Легко видеть, что при устремлении к нулю последнего слагаемого, учитывающего электростатическое притяжение электрона и дырки, можно произвести предельный переход к зонной модели.

$$\widehat{H} = E_g - \frac{\hbar}{2m_n}\nabla_n^2 - \frac{\hbar}{2m_p}\nabla_p^2 - \frac{e^2}{\epsilon\left|r_n - r_p\right|} \quad (37)$$

Гамильтониан (37) аналогичен гамильтониану атома водорода, поэтому перейдя к нормальным координатам, эффективной массе экситона $m = m_n + m_p$ и приведённой массе $m_r = \frac{m_n m_p}{m_n + m_p}$, можно получить собственные значения этого оператора (38). Заметим, что они лежат ниже, чем предсказывает «классическая» зонная теория, образуя серию экситонных уровней вблизи нижнего края зоны проводимости (рис. 28).

$$E = E_g + \frac{p^2}{2m} - \frac{m_r e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2 n^2} < E_g + \frac{p^2}{2m} \quad (38)$$

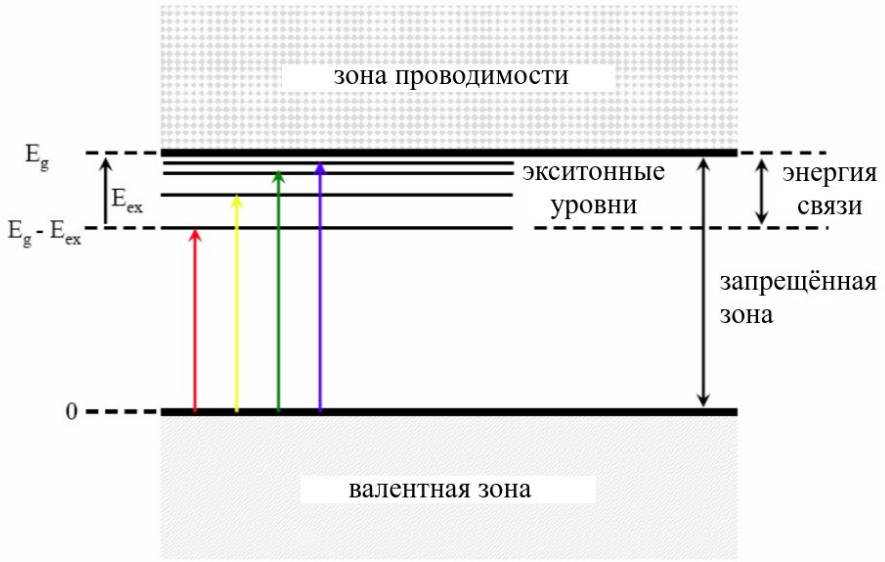


Рисунок 28. Схема экситонных уровней [78].

Величина $\frac{m_r e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2 n^2} \stackrel{def}{=} E_{ex}$ (39), где n – квантовое число, соответствующее экситонному уровню, отражает энергию связи экситона, а величина $a_{ex} = \frac{\epsilon \hbar^2}{m_r e^2}$ (40) есть ни что иное, как его Боровский радиус. В зависимости от соотношения Боровского радиуса и параметра решётки a материала, в котором экситон существует, экситоны подразделяют на экситоны Венье-Мотта ($a_{ex} > a$) и экситоны Френкеля ($a_{ex} < a$). В рамках приближения слабой связи, используемого, в общем, при выводе основ зонной теории, и, в частности, при получении формул (17-18), имеет смысл рассматривать лишь экситоны Венье-Мотта. Образование именно экситонов Венье-Мотта характерно для изучаемых нами оксидов, их энергии связи (для $n=1$) приведены в таблице 4.

Таблица 4. Энергии связи экситонов в рассматриваемых оксидах [17, 79, 80].

ZnO	**SnO_2**	**In_2O_3**
60 мэВ	35 мэВ	30 мэВ

Экситоны способны диссоциировать из-за тепловых флуктуаций или столкновений с дефектами. В первом случае образуются свободные электрон и дырка, а во втором случае, в зависимости от типа дефекта, электрон или дырка из состава экситона может рекомбинировать на дефектном уровне. Сравнительная оценка вероятности диссоциации экситона под действием тепловых флуктуаций и экситон-фононного взаимодействия в рассматриваемых оксидах приведена на рисунке 29.

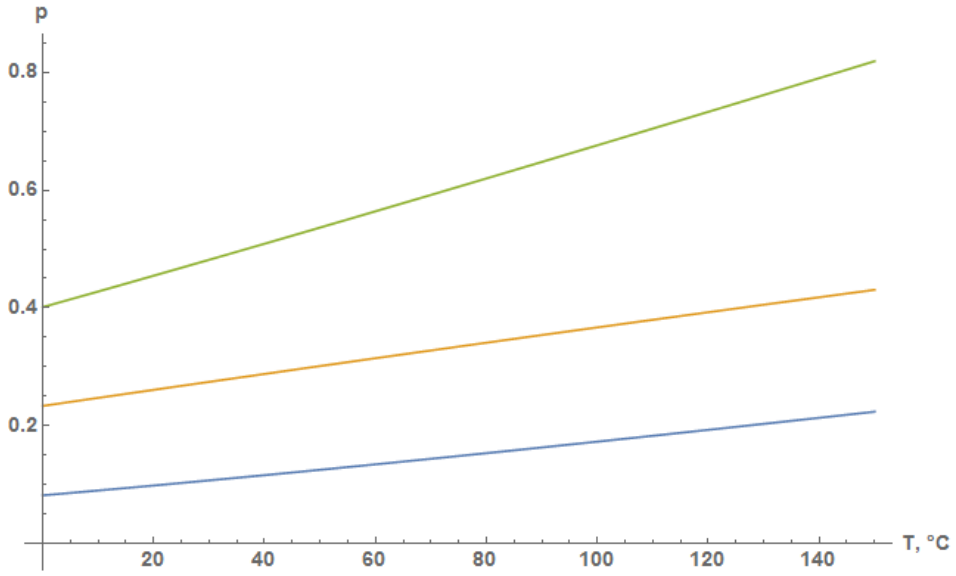


Рисунок 29. Больцмановская вероятность тепловой диссоциации экситона (с учётом экситон-фононного взаимодействия) для ZnO (голубой), SnO_2 (оранжевый), In_2O_3 (зелёный) от температуры (°C). Собственная работа на основе [79].

2.5.3. Спектральная зависимость фотопроводимости

В работе [13] представлен обзор имеющейся в литературе информации о спектральной зависимости фотопроводимости для оксидов цинка и олова (рис. 30, 31). В работе [33] исследовали фотопроводимость образцов нанокристаллического оксида индия с разным средним размером частиц. Для всех рассматриваемых оксидов максимум фотопроводимости лежит в интервале между значениями энергии квантов, соответствующими фундаментальной и оптической ширинам запрещённой зоны. Это может свидетельствовать о частичном искажении симметрии уровней в нанокристаллических полупроводниках, вследствие чего переходы с верхнего уровня валентной зоны становятся разрешены.

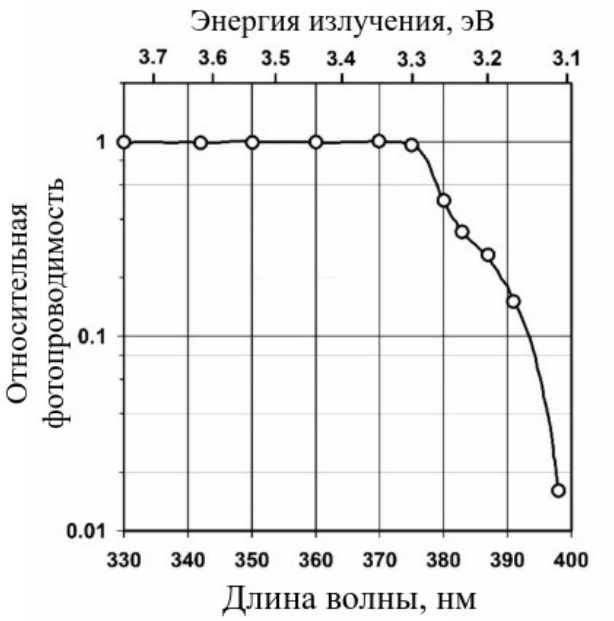


Рисунок 30. Спектральная зависимость фотопроводимости ZnO.

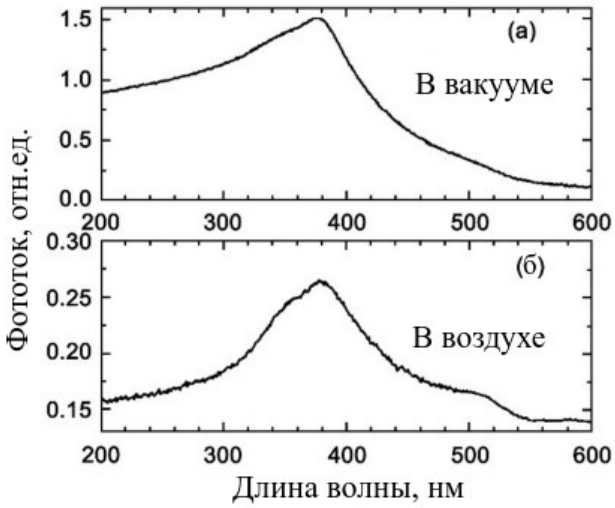


Рисунок 31. Спектральная зависимость фотопроводимости SnO_2 в вакууме (а) и в воздухе (б).

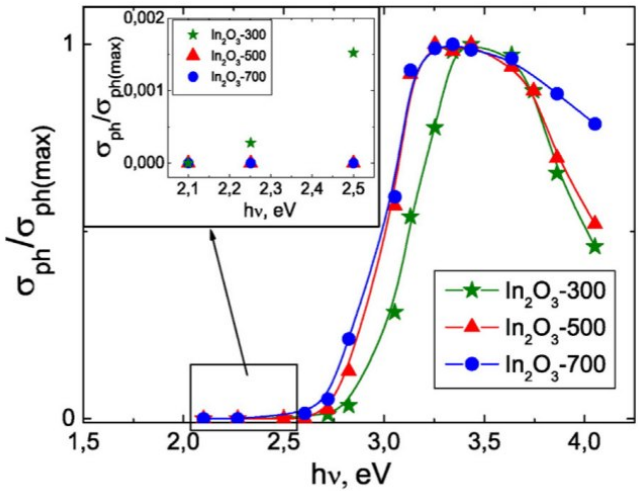


Рисунок 32. Спектральная зависимость фотопроводимости для In_2O_3 [33].

2.5.4. Фотопроводимость в присутствии контактов Шоттки

Барьеры Шоттки являются функциональными аналогами гетероструктур на основе *p-n* переходов. В электротехнике широко используются диоды на основе как *p-n* переходов, выполненных в кремнии или германии, так и контактов металл-полупроводник (контактов Шоттки) [81]. Последние называют диодами Шоттки, во многих случаях они могут быть использованы как замена кремниевым диодам. Главное преимущество диодов Шоттки — малое прямое напряжение и малое время восстановления (впрочем, есть и недостаток — большие токи утечки). Таким образом, в сенсорных материалах, содержащих в себе барьеры Шоттки, в условиях фотоактивации будут иметь место те же процессы, что в фотодиодах Шоттки (рис. 33):

- если $\Phi_B \leq h\nu < E_g$, то электронам зоны проводимости сообщается энергия, достаточная для преодоления барьера Шоттки (проводимость структуры увеличивается);
- если $h\nu > E_g$ и приложенное напряжение меньше высоты барьера Шоттки ($|V| \ll |\Phi_B/e|$), то в обеднённом слое полупроводника образуются неравновесные электрон-дырочные пары, которые разделяются, создавая фототок;
- если $h\nu > E_g$ и приложенное напряжение сопоставимо с высотой барьера Шоттки ($|V| \sim |\Phi_B/e|$), то неравновесные носители заряда приобретают энергию, достаточную для лавинного пробоя структуры.

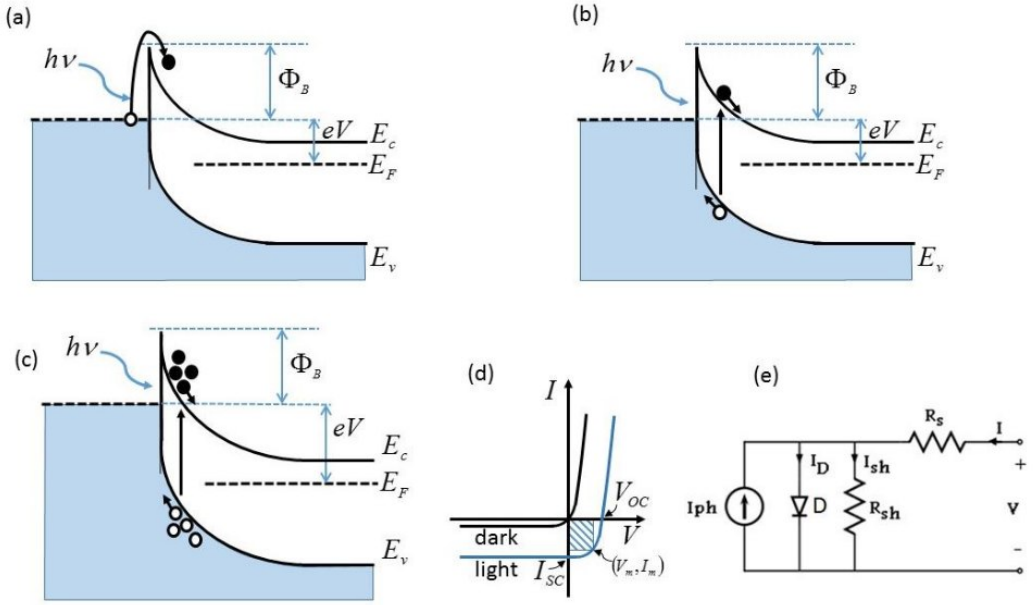


Рисунок 33. Схематическая иллюстрация процессов, происходящих при фото-облучении диода Шоттки [82].

2.6. Хемосорбция кислорода на полупроводниковых оксидах n-типа и материалах на их основе

Адсорбция кислорода на поверхности полупроводниковых оксидов металлов может приводить к образованию следующих адсорбатов кислорода [83]:

- физически адсорбированного кислорода, при этом молекулы адсорбата удерживаются вблизи поверхности материала силами Ван-дер-Ваальса;
- хемосорбированного кислорода, ковалентно связанного с координационно-ненасыщенными катионами, находящимися на поверхности оксида;
- ионосорбированного кислорода, формы и условия образования которого детально рассмотрены ниже.

Какой из приведённых выше механизмов адсорбции реализуется на практике, во многом зависит от температуры системы. Так, физическая адсорбция будет выступать доминирующим механизмом лишь при температурах ниже -70°C [84], в то время как в диапазоне рабочих температур большинства материалов для газовых сенсоров (20-500°C) будут реализовываться механизмы хемо- и ионосорбции.

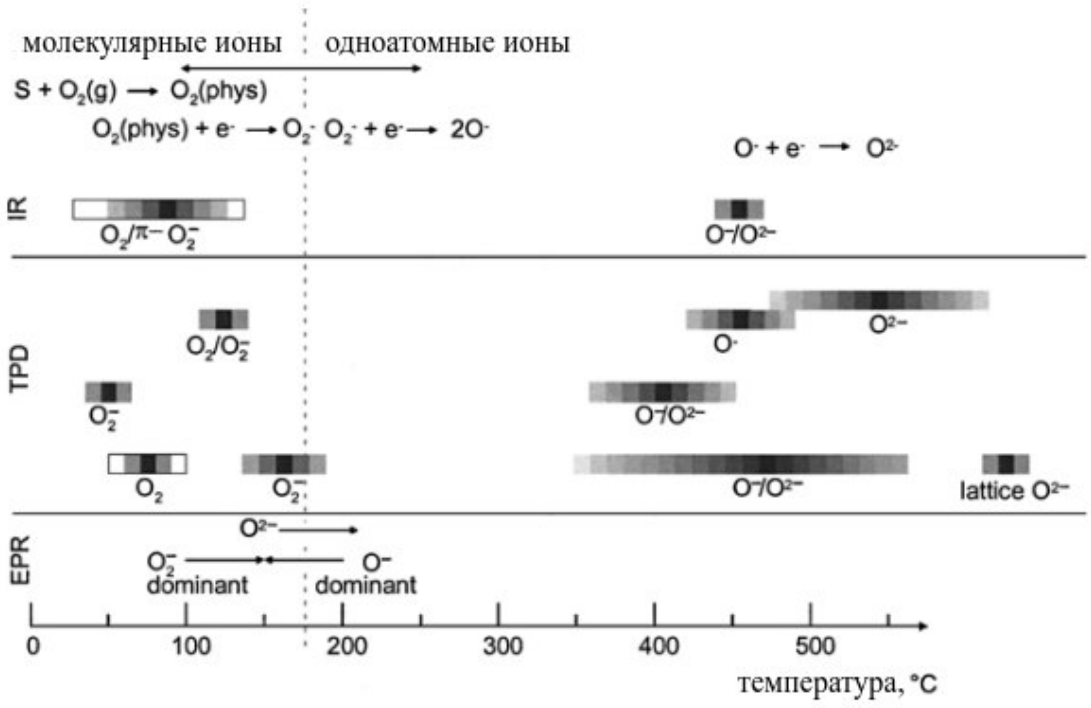


Рисунок 34. Данные о формах хемосорбированного кислорода на SnO_2 [8].

В интервале температур 100-500ºC взаимодействие полупроводниковых оксидов с атмосферным кислородом приводит к ионосорбции молекулярных ионов O_2^- и атомарных ионов O^-, O^{2-}. С использованием термопрограммируемой десорбции, инфракрасной спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса, для SnO_2 было показано, что при температуре ниже 150ºC преобладают молекулярные ионы, а при температуре выше 150ºC – преобладают атомарные ионы [8]. Мы будем работать в диапазоне температур 30-150°C, поэтому можем принять, что кислород адсорбируется в виде молекулярного иона. Тогда процесс хемосорбции может быть описан следующим образом.

$$O_{2(gas)}+S+e^{-}=O^{-}_{2(surf.)};S=V^{0}_{O},V^{-}_{O},V^{2-}_{O} \quad (41)$$

В работе [10] было показано, что между степенью покрытия поверхности хемосорбированным кислородом θ и поверхностной концентрацией электронов n_s имеет место обыкновенное кинетическое соотношение (42), где $1-\theta$ неявно учитывает концентрацию кислородных вакансий, играющих роль адсорбционных центров:

$$(1-\theta)\cdot k_{ads}\cdot n_s\cdot p^{\frac{1}{2}}_{O_2}=k_{des}\cdot\theta \quad (42),$$

где k_{ads} - константа скорости прямой реакции в уравнении (41), k_{des} - константа скорости обратной реакции в уравнении (41). Связь между n_s *и* θ при малых θ может быть аппроксимирована уравнением (43):

$$\theta\approx\left(1-\frac{n_s}{n_b}\right) \quad (43),$$

где n_b – объёмная концентрация носителей заряда, $n_s \ll n_b$.

2.7. Газовая чувствительность полупроводниковых оксидов n-типа в условиях фотоактивации

2.7.1. Основные положения

Конструктивно, полупроводниковые газовые сенсоры состоят из диэлектрической подложки (оксида алюминия), с нанесённым на неё нагревателем с одной стороны, и электродами для измерения проводимости сенсорного слоя с другой стороны. Подобный «чип» монтируется при помощи платиновой проволоки в держатель, представленный на рисунке 35.

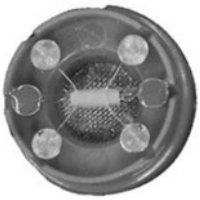


Рисунок 35. Общий вид полупроводникового газового сенсора.

Анализ состава газовой смеси при помощи полупроводникового сенсора основан на измерении электрофизических характеристик сенсорного слоя: его сопротивления *R* или ёмкости *C*. Поведение полупроводникового сенсора в электрической цепи может быть формально описано совокупностью эквивалентных схем следующих структурных элементов, приведённых на рисунке 36.

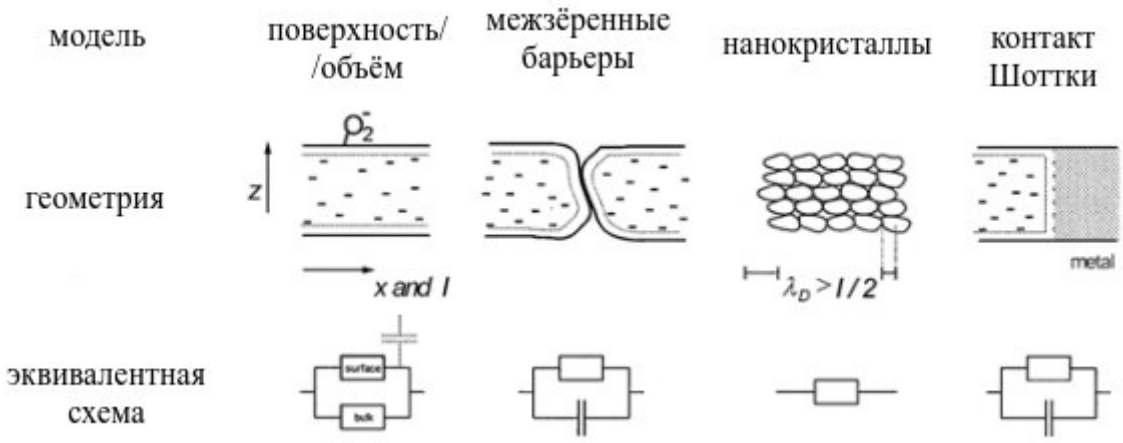


Рисунок 36. Основные структурные элементы полупроводникового газового сенсора [10].

Электрофизические параметры пористых слоёв зависят от размера зёрен нанокристаллического оксида и от состояния его поверхности. Процесс ионосорбции газа — акцептора электронов с позиции теории показан на рисунке 37, при этом глубина проникновения электрического поля, порождаемого зарядом адсорбатов на поверхности и приводящего к искривлению зон, зависит от дебаевской длины (14) для рассматриваемого материала.

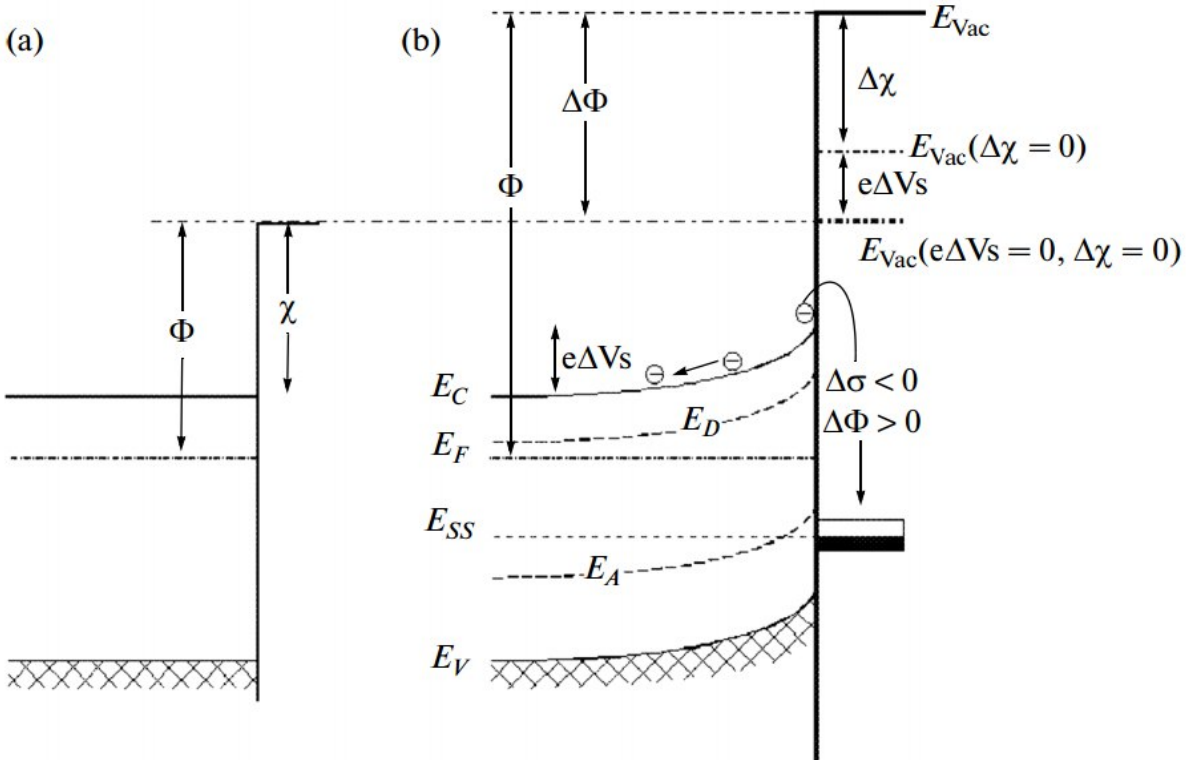


Рисунок 37. Схема процесса ионосорбции газов-акцепторов с позиций зонной теории [11].

Приближённое решение уравнения Пуассона-Больцмана (18) с граничными условиями, соответствующими ионосорбции (на примере кислорода в низкотемпературном режиме):

$$\begin{cases} \int_0^{\infty} \rho(x)\,dx = -es([O^-_{2(surf)}]) \\ \varphi(x \to \infty) \to 0 \end{cases} \quad (44),$$

даёт решение вида (45).

$$\varphi(x) = \frac{\lambda_D se[O^-_{2(surf)}]}{\epsilon \epsilon_0} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right) \quad (45)$$

Если размер зёрен нанокристаллического полупроводника больше дебаевской длины ($d > \lambda_D$), то реализуется ситуация, представленная на рисунке 38а: в приповерхностном слое кристаллитов наблюдается искривление зон и, соответственно, обеднение электронами (образование «обеднённого слоя»), проводимость определяется параметрами каналов, образующихся на стыках зёрен. В противоположном случае ($d < \lambda_D$, рис.38 б) имеет место так называемый режим «плоских зон» (англ. flat bands): обеднение основными носителями заряда происходит по всему объёму кристаллитов, и проводимость целиком определяется зарядом поверхности, то есть ионосорбцией исследуемых газов на поверхности полупроводника. Математически это выражается двумя возможными приближениями решения (45):

1. $L \sim \lambda_D \Rightarrow \varphi(x) = \frac{\lambda_D se[O^-_{2(surf)}]}{\epsilon \epsilon_0} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right)$ (46);
2. $L \ll \lambda_D \Rightarrow x \ll \lambda_D \Rightarrow \varphi(x) \approx \frac{\lambda_D se[O^-_{2(surf)}]}{\epsilon \epsilon_0}$ (47).

Материалы с малым размером кристаллитов (<10 нм), в которых реализуется случай плоских зон, обладают большим сенсорным сигналом по сравнению с материалами с крупным размером кристаллитов (10-100 нм), в которых реализуется канальный механизм проводимости [11, 28, 85].

Эффекты искривления зон вблизи поверхности полупроводника в случае ионосорбции газов-окислителей на поверхности полупроводника и в случае образования барьеров Шоттки (рассмотрены в разделе 2.4) являются очень похожими. И это не случайно, т. к. в основе этих эффектов лежит одно и то же физическое явление: появление электрического поля, проникающего в приповерхностный слой полупроводника, в результате пространственного перераспределения заряда.

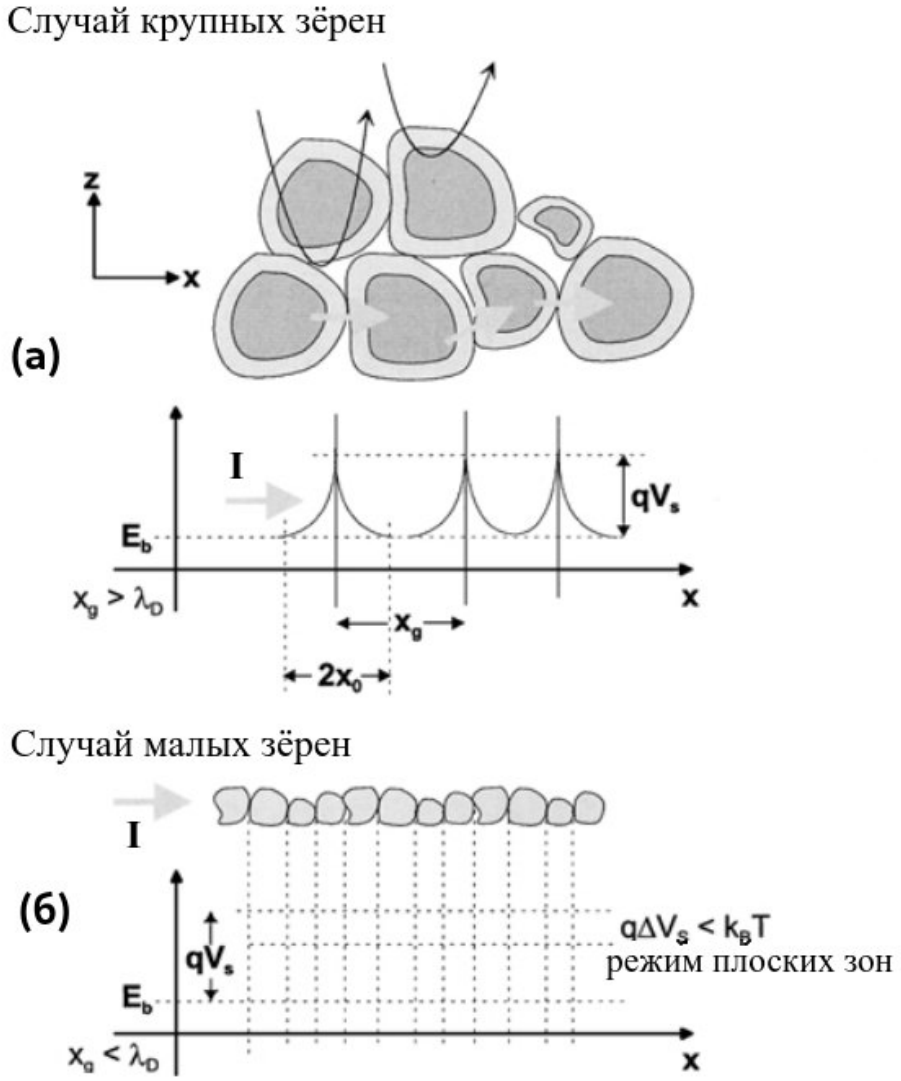


*Рисунок 38. Сравнение режимов крупных **(а)** и малых **(б)** зёрен [8].*

2.7.2. Модель адсорбции Волькенштейна

Ф. Ф. Волькенштейном предложена модель адсорбции на поверхности полупроводников, учитывающая процессы, приводящие к образованию новых поверхностных состояний [29]. Как и в рамках модели ионосорбции, которую несложно предположить *ab initio*, рассмотренной ранее, в данной модели предполагается, что такие поверхностные состояния являются ловушками для носителей заряда (акцепторные состояния — для электронов, донорные состояния — для дырок), и, таким образом, адсорбция приводит к появлению поверхностного заряда [86].

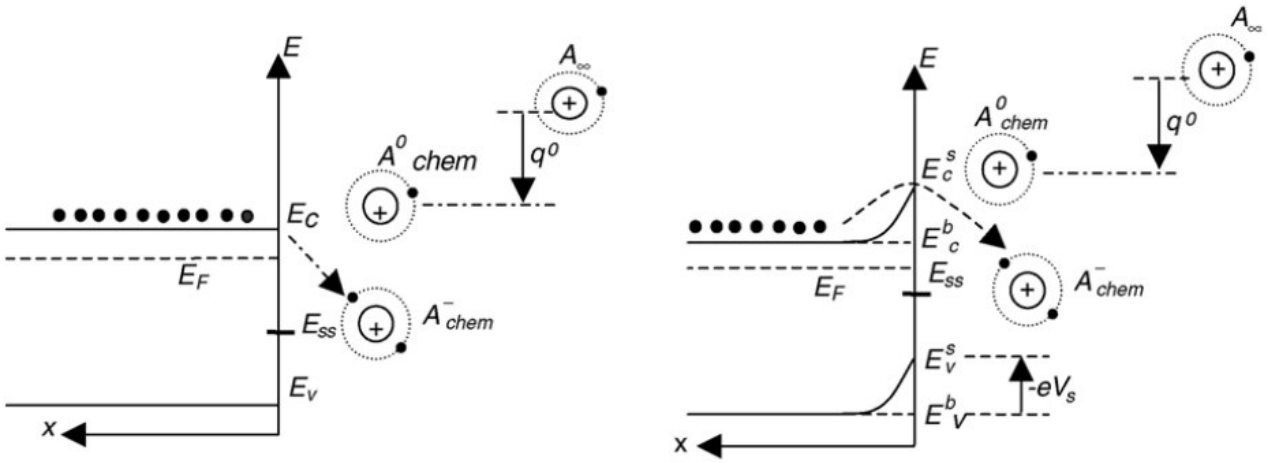


Рисунок 39. Иллюстрация процесса адсорбции по Волькенштейну [86].

По Волькенштейну, существует «слабая» и «сильная» хемосорбция. В рамках «слабой» хемосорбции, молекула адсорбата на поверхности полупроводника остаётся нейтральной. В случае же «сильной» хемосорбции, адсорбат принимает электрон, приобретая заряд (рис. 39). В случае сильной хемосорбции энергия системы понижается на величину ΔE_{ads}:

$$\Delta E_{ads} = E_{binding}(neutral) + (E_{C.B.,bulk} - E_{SS}) \quad (48),$$

а энергия связи адиона с поверхностью полупроводника выражается следующим образом:

$$E_{binding}(adion) = E_{binding}(neutral) + (E_{C.B.,bulk} - E_{SS}) + eV_s \quad (49),$$

где V_s — поверхностный потенциал, E_{SS} — энергия поверхностного состояния (обычно лежит внутри запрещённой зоны). Это выражение можно преобразовать к виду (см. рис. 37):

$$E_{binding}(adion) = E_{binding}(neutral) + (\phi - \chi) + eV_s \quad (50).$$

При малых покрытиях поверхности адсорбатом, взаимодействиями адсорбат-адсорбат можно пренебречь, а ϕ и χ зависят от природы материала. Однако член, содержащий поверхностный потенциал V_s, неявно включает в себя зависимость энергии связи адсорбата от степени покрытия поверхности адсорбатом, и таким образом качественно отличает модель Волькенштейна от модели Ленгмюра. Используя выкладки, приведённые ранее в рамках обсуждения уравнения Пуассона-Больцмана, можно вывести уравнение скорости адсорбции в модели Волькенштейна [86]:

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \alpha p(N^* - N) - \left[N^0 \nu^0 \exp\left(-\frac{q_0}{kT}\right) + N^- \nu^- \times \exp\left(-\frac{q_0 + (E_c^b - E_{ss})}{kT}\right)\right] \quad (51),$$

где $N(t)$ — общая поверхностная концентрация адсорбата ($N = N^0 + N^-$); N^* — поверхностная концентрация адсорбционных центров; N^0 — поверхностная концентрация нейтральных молекул адсорбата; N^- - поверхностная концентрация адионов; ν — частота колебаний

соответствующих частиц (обычно $\nu^0 = \nu^- = 10^{13}$ Гц); p — парциальное давление адсорбируемого газа; q_0 — энергия слабой хемосорбции; $\alpha \propto 1/\sqrt{T}$; положения уровней E_{cb} и E_{ss} приведены на рисунке 39. Можно видеть, что член в квадратных скобках, соответствующий вероятности десорбции молекулярного адсорбата и адионов, растёт с увеличением температуры, но для адионов этот рост происходит медленнее, за счёт понижения энергии системы при переходе электронов на уровни адсорбата, находящиеся ниже дна зоны проводимости.

Так как в модели Волькенштейна адсорбат создаёт поверхностное электронное состояние в запрещённой зоне полупроводника, зарядовое состояние адсорбата (хемосорбция, ионосорбция) подчиняется распределению Ферми-Дирака и зависит от положения уровня адсорбата, положения уровня Ферми полупроводника и температуры: с увеличением температуры растёт доля адионов.

Равновесная величина покрытия поверхности в модели Волькенштейна описывается выражением, схожим с таковым в модели Ленгмюра:

$$\Theta \equiv N/N^* = \beta P/(1+\beta P) \quad (52),$$

где N — поверхностная концентрация занятых адсорбционных центров, N^* - общая поверхностная концентрация адсорбционных центров, P — парциальное давление адсорбата. Однако константа β в модели Волькенштейна принимает следующий вид [87]:

$$\beta = \beta_0 \left[1 + \frac{1}{g_A} \frac{\nu^-}{\nu^0} \exp\left(- \frac{E_C^s - E_F}{kT} \right) \right]^{-1} \times \left[1 + \frac{1}{g_A} \exp\left(\frac{E_F - E_A^s}{kT} \right) \right] \quad (53),$$

где β_0 — коэффициент адсорбции в модели Ленгмюра; g_A — кратность вырождения электронного уровня адсорбата; ν — частота колебаний соответствующих частиц (обычно $\nu^0 \approx \nu^-$); E_F — уровень Ферми; E_c^s — положения дна зоны проводимости, с учётом заряда поверхности; E_a^s — энергия электронного уровня адсорбата. На рисунке 40 приведены расчётные зависимости покрытия поверхности модельного полупроводника (CdS) хемосорбатами кислорода от его парциального давления при различной концентрации носителей заряда и температуре. Можно видеть, что в области низких парциальных давлений газа-акцептора в диапазоне температур 300-450 K сильная хемосорбция вносит определяющий вклад в величину покрытия поверхности и приводит к увеличению поверхностной концентрации адсорбата, относительно предсказываемой моделью Ленгмюра.

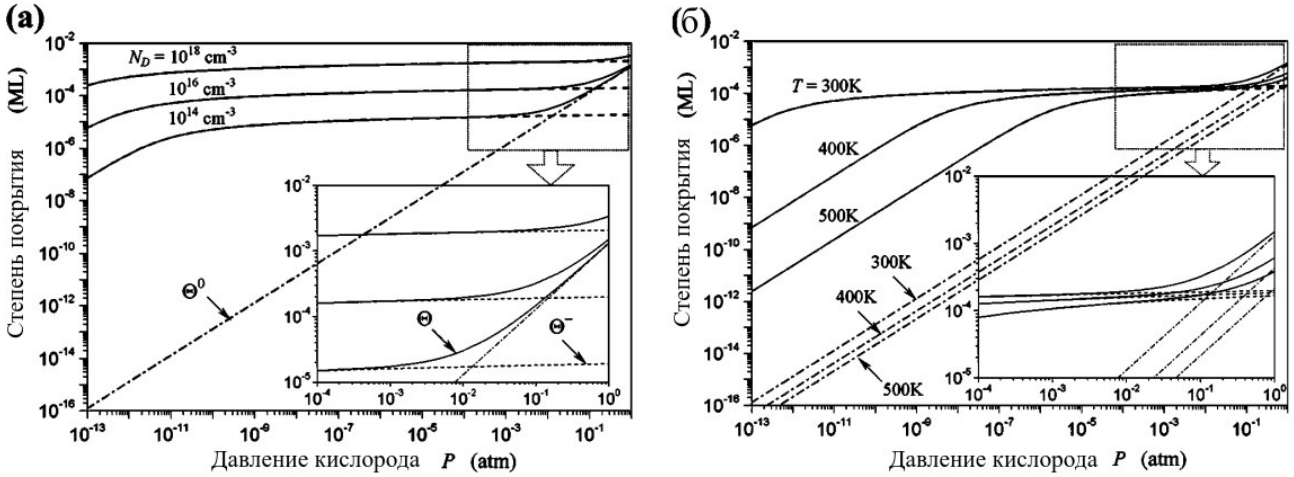


Рисунок 40. Численно рассчитанные зависимости степени покрытия поверхности CdS хемосорбированным кислородом от парциального давления газа при различных концентрациях донорных примесей (а) и температурах (б) [87]. ML — монослой.

2.7.3. Типы активных центров на поверхности полупроводниковых оксидов

В литературе нет единого принятого определения для понятия «активный центр на поверхности полупроводникового оксида», так как интерпретация этого термина в большой степени зависит от контекста: конкретной рассматриваемой композиции материала и происходящего с его участием процесса. В катализе под активными центрами понимают поверхностные атомы или ансамбли, которые связываются с молекулами вещества-субстрата, формируя активный комплекс и, таким образом, понижая энергию активации реакции с участием вещества-субстрата. Альтернативный подход к определению понятия «активный центр» заключается в признании таковыми адсорбционных сайтов, на которых адсорбируются молекулы субстрата (или, в контексте газовых сенсоров — газа-аналита) [83].

Основные типы активных центров, выделяемых авторами работы [83] на поверхности сенсорных материалов на основе широкозонных полупроводниковых оксидов, представлены на рисунке 41 (на примере поверхности оксида олова). Далее рассмотрим подробнее каждый из типов.

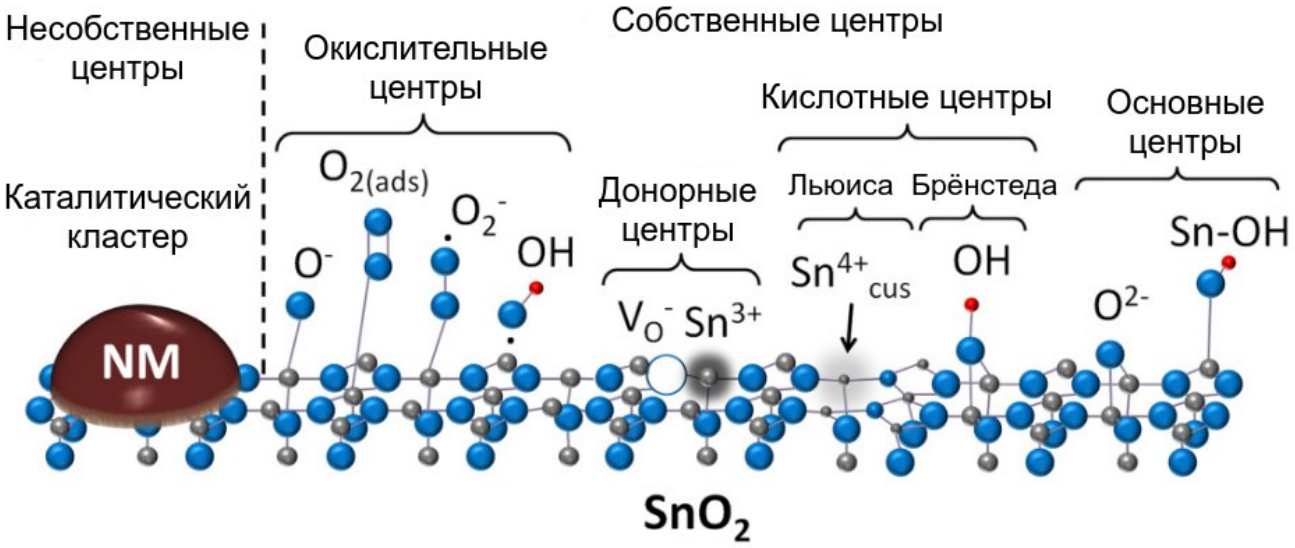


Рисунок 41. Типы активных центров на поверхности оксида олова (IV) [83].

2.7.3.1. Центры, участвующие в кислотно-основных взаимодействиях

Данный тип центров представлен поверхностными координационно-ненасыщенными катионами металла (кислотные центры по Льюису) и поверхностными анионами кислорода (основные центры по Льюису) [83]. Последние могут проявлять себя как основания Льюиса, так и как основания Брёнстеда, в зависимости от природы адсорбата.

На кислотных Льюисовских центрах, во влажной атмосфере, может происходить адсорбция молекул воды (оснований Льюиса), сопровождающаяся последующей диссоциацией адсорбата с образованием гидроксильных групп (рис. 42) [88].

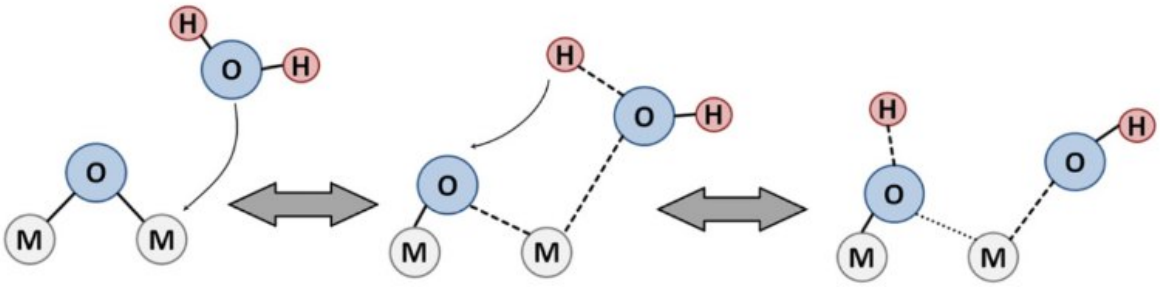


Рисунок 42. Адсорбция молекулы воды на поверхностном координационно-ненасыщенном катионе и образование гидроксильных групп [88].

В зависимости от энергии связи металл-кислород, поверхностные гидроксильные группы могут проявлять себя как Брёнстедовские кислотные или основные центры. Если энергия связи M-O мала, то энергия связи O-H, в свою очередь, оказывается велика, и гидроксильная группа проявляет себя как основный центр (по Брёнстеду). Если же энергия связи M-O, напротив, достаточно велика, то протоны, входящие в состав гидроксильных групп, проявляют кислотные свойства (по Брёнстеду).

2.7.3.2. Донорные и окислительные центры

Окислительные центры чаще всего представлены адсорбатами кислорода (см. раздел 2.6). Кроме этого, окислительную активность могут проявлять поверхностные гидроксильные группы [21].

Комплексы точечных дефектов (более подробно рассмотренных в разделе 2.1), такие как $V_O^{\cdot\cdot} - M_{(lat.)}^{'}$ (комплекс «ионизированная кислородная вакансия — катион, получивший 1 электрон) или поляроны, находящиеся на поверхности материала, являются донорными центрами [83].

Окислительные и донорные центры, как правило, имеют как диамагнитные (например, V_O^x или $V_O^{\cdot\cdot}$), так и парамагнитные (например, $V_O^{\cdot}$ или $O_{2(ads)}^-$) зарядовые состояния. Для обнаружения данного типа центров в парамагнитном состоянии используется метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

2.7.3.3. Кластеры металлических модификаторов

Согласно [9], модифицирование поверхности сенсорных материалов на основе широкозонных полупроводниковых оксидов платиной или палладием может приводить к нескольким процессам с участием молекул газовой фазы:

Каталитическое молекул газов на поверхности кластера модификатора (рис. 43, 1);
Частичное окисление/восстановление металлического кластера (рис. 43, 2);
Каталитическая диссоциация молекул газов на поверхности кластера модификатора (англ. spillover effect) (рис. 43, 3).

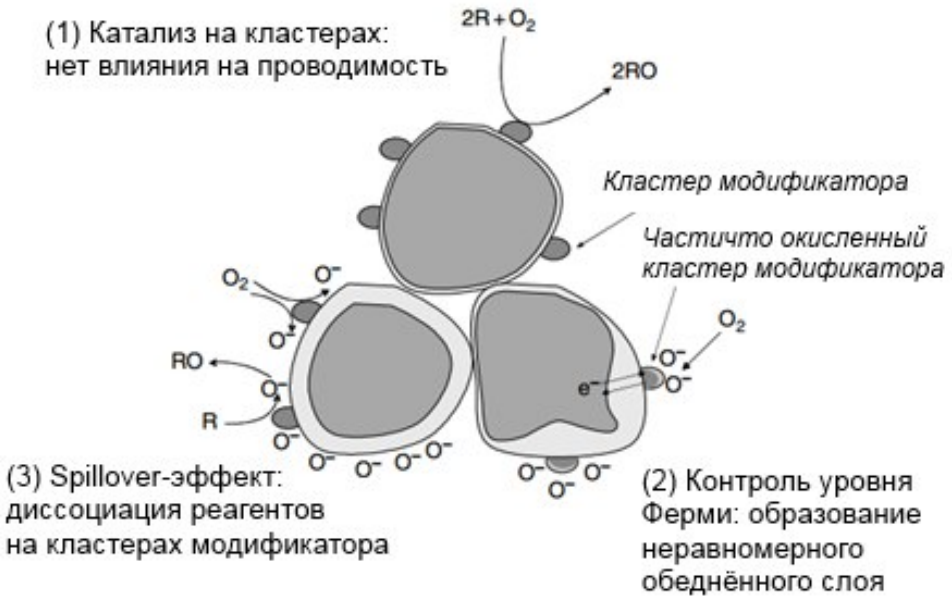


Рисунок 43. Процессы с участием металлических модификаторов, адаптация [9].

Процесс (рис. 43, 1), как правило, не приводит к изменению проводимости чувствительного слоя, т. к. создаёт «обходной путь» (bypass), позволяющий молекулам газа-аналита избежать взаимодействия с поверхностью зёрен полупроводника. Такая ситуация предполагает отрицательное влияние модификаторов на величину сенсорного сигнала материала.

Модель, соответствующая взаимодействию (рис. 43, 2), известна в литературе как «контроль уровня Ферми» (“Fermi energy control”) [9]. Частичное окисление металлического кластера кислородом воздуха приводит к тому, что ионы кислорода на его поверхности локализуют электроны, что, в свою очередь, вызывает переход части электронов из полупроводника в кластер. В месте контакта кластера частично окисленного модификатора и полупроводника (контакт Шоттки) возникает обеднённый слой, в котором концентрация носителей заряда (электронов, в случае полупроводниковых оксидов *n*-типа) снижена по сравнению с объемом полупроводника.

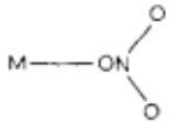
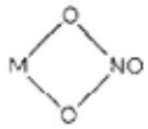
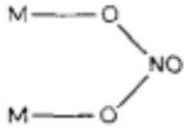
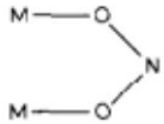
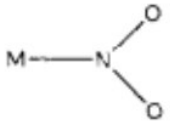
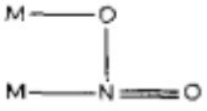
Третья модель (spillover effect) широко известна в катализе [89], в приложении к диссоциации кислорода и водорода на платине. Роль платинового катализатора заключается в снижении энергии активации реакций, требующих диссоциации молекул кислорода, благодаря близости энергии связей Pt-O и O-O. Близость вышеупомянутых энергий связи приводит к лёгкой диссоциации кислорода на поверхности кластеров платины, образующиеся в результате диссоциации атомы (или ионы, если произошла локализация адсорбатом электрона зоны проводимости) кислорода могут перемещаться по поверхности кластера модификатора, в том числе «перетекая» (англ. spill) на поверхность зёрен полупроводникового оксида, используемого в качестве матрицы нанокомпозита.

2.7.4. Формирование сенсорного отклика к NO_2

Диоксид азота проявляет себя как газ-окислитель, акцептор электронов, то есть вызывает снижение проводимости полупроводниковых оксидов *n*-типа [10].

Основные хемосорбаты, образуемые диоксидом азота, известны из ИК-спектроскопических экспериментов с MgO, Al_2O_3, NiO, ZrO_2 и представлены в таблице 5 [90, 91]. Для сравнения, в таблице также приводятся частоты колебаний свободных (симметричных) нитрат- и нитрит-ионов (отмеченная звёздочкой симметричная мода для нитрат-аниона не активна в ИК-спектре).

Таблица 5. Основные формы хемосорбированного NO_2 на поверхности оксидов металлов [90].

Структура	**ν_3, см$^{-1}$ (*split*)**		**ν_1, см$^{-1}$**
NO_3^-	1380		1050*
	1530-1480	1290-1250	1035-970
	1565-1500	1300-1260	1040-1010
	1650-1600	1225-1170	1030-1000
NO_2^-	1260		1330
	1220-1205		
	1440-1335		1350-1315
$M-O-NO$	1470-1450		1065-1050
	1520-1390		1260-1180

Заметим, что ИК-спектры свободных и адсорбированных ионов могут заметно отличаться. Хемосорбированные анионы координируются катионами на поверхности оксидов, что приводит к понижению симметрии анионов, что в некоторых случаях снимает вырождение асимметричных мод колебаний, а также делает симметричные моды ИК-активными. Например, для нитрат-анионов (любой дентатности) происходит понижение симметрии $D_{3h} \rightarrow C_{2v}$, что вызывает расщепление вырожденной асимметричной моды ν_3 (рис. 44), с образованием двух полос поглощения, обозначаемых как «ν_{as} *split*», а также делает ИК-активной моду $\nu_1(\nu_s)$ [91, 92]. Небольшой сдвиг частоты поглощения ν_s обусловлен перераспределением электронной плотности в результате координации на катионах и, соответственно, изменением сил осцилляторов для соответствующих связей. С увеличением дентатности хемосорбата растёт расщепление ν_3, причём наибольшее расщепление наблюдается для мостиковой геометрии. В таблице не приводятся π- и δ-моды, ввиду низкой интенсивности их полос поглощения, но

отметим, что мода δ также подвержена расщеплению. Также отметим, что наиболее интенсивными являются, как правило, асимметричные ν моды, так как для них характерно большое изменение дипольного момента молекулы (иона) [91].

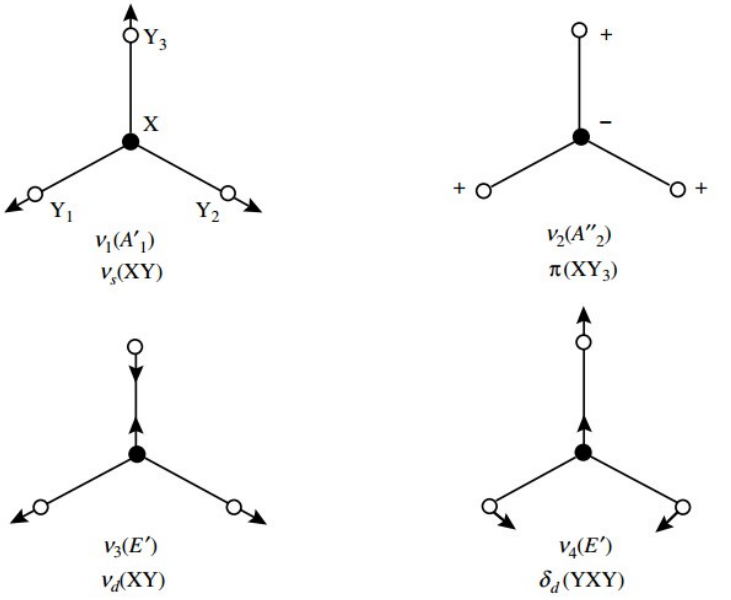


Рисунок 44. Нормальные колебания для свободного нитрат-аниона (D_{3h}). Моды ν_3 и ν_4 двукратно вырождены, поэтому представлены лишь 4 колебания (а не 6).

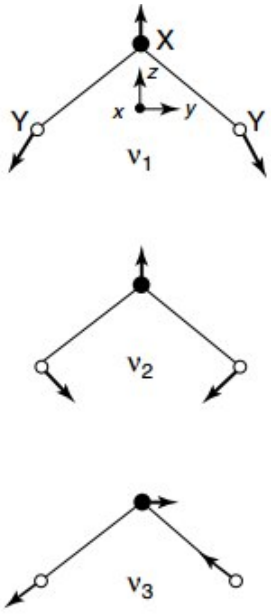


Рисунок 45. Нормальные колебания для свободного нитрит-аниона (C_{2v}).

Что касается хемосорбатов с формулой NO_2^-, то для них выделяют три группы: нитрито-соединения (координация кислородом), нитро-соединения (координация азотом) и хелаты (смешанная координация) [93]. Для монодентатных нитрит-анионов возможно понижение симметрии в результате координации: $C_{2v} \to C_s$, однако оно не приводит к появлению новых полос поглощения, так как для 3-х атомных молекул симметрии C_{2v} нет вырожденных мод колебаний (рис. 45).

В литературе [94, 95] предлагается достаточно большое количество процессов, которые могут происходить при взаимодействии диоксида азота с поверхностью полупроводниковых оксидов (реакции 54-59).

$$NO_{2(gas)} + e^- \leftrightarrow NO^-_{2(ads)} \quad (54)$$

$$NO_{2(gas)} + O^-_{2(ads)} \leftrightarrow NO^-_{2(ads)} + O_{2(gas)} \quad (55)$$

$$(2+n)\,NO_{2(ads)} + nO^{2-}_{(lat.)} + e^- \to (1+n)\,NO^-_{3(ads)} + NO_{(gas)} + nV^-_{O(lat.)} \quad (56)$$

$$NO_{2(gas)} + O^{2-}_{(lat.)} \to NO^-_{3(ads)} + V^-_O \quad (57)$$

$$2\,NO_{2(gas)} + O^-_{2(ads)} + e^- \to 2\,NO^-_{3(ads)} \quad (58)$$

$$2\,NO_{2(gas)} + e^- \leftrightarrow 2\,NO_{(gas)} + O^-_{2(ads)} \quad (59)$$

Процесс (56) заслуживает особого внимания, так как на самом деле является цепным [96]. Так как молекула диоксида азота является радикалом, ей необходим другой радикал поблизости, чтобы задействовать неспаренный электрон. В качестве второго радикала может выступать вторая молекула диоксида азота: либо в газовой фазе, либо адсорбированная на соседнем адсорбционном центре. Так или иначе, предполагается, что происходит образование димера, который затем диссоциирует на поверхности оксида с образованием нитрозилнитрата (реакция 60). Это стадия зарождения цепи.

$$ON^{+*} - O^- + O = N - O^* \rightarrow ONON\,O_2 \rightarrow NO^+\,NO_3^- \quad (60)$$

Нитрозил-катион является интермедиатом, он реагирует с решёточным кислородом с образованием вновь молекулы $N\,O_2$, и таким образом осуществляется развитие цепи (рис. 46).

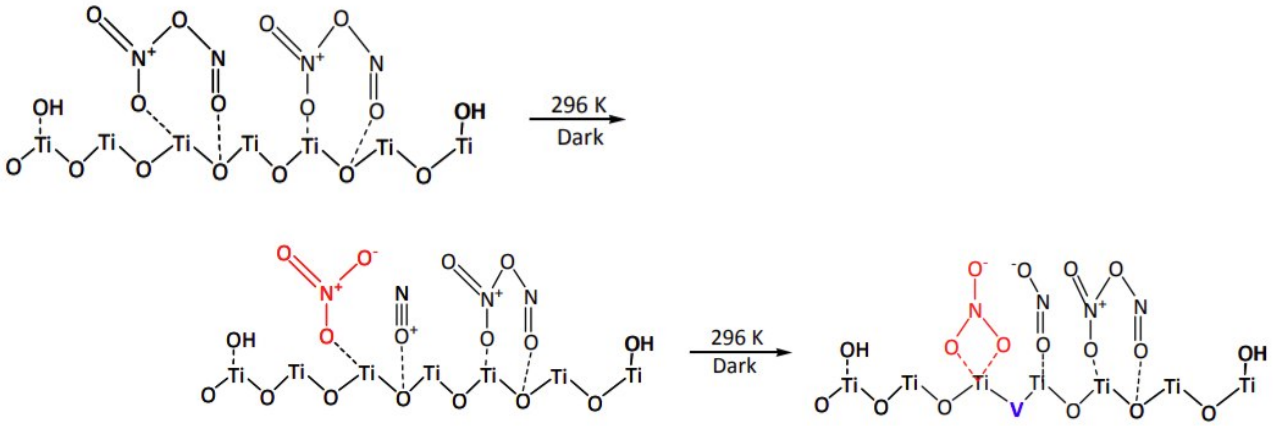


Рисунок 46. Цепной механизм образования нитратов при адсорбции диоксида азота на примере оксида титана.[96]

Обрыв цепи происходит при десорбции нитрозил-катиона, предположительно в форме монооксида азота (реакция 61). Эта стадия требует захвата электрона из полупроводника, тем не менее, если обрыв цепи маловероятен, по сравнению с развитием цепи, то реакция (56) в целом не будет оказывать существенного влияния на проводимость оксидов.

$$N\,O^+ + e^- \rightarrow N\,O_{(gas)} \quad (61)$$

На сегодняшний день нет единого мнения, какие из перечисленных процессов (54-59) действительно происходят на поверхности оксидов цинка, индия и олова, и какие из них ответственны за формирование сенсорного сигнала [13].

2.7.5. Формирование сенсорного отклика к ЛОС

Как правило, летучие органические соединения (ЛОС) являются газами-восстановителями. Поэтому, формирование сенсорного отклика полупроводниковых оксидов *n*-

типа к ЛОС может происходить по двум механизмам: во-первых, возможно уменьшение электрического сопротивления материала за счёт непосредственно хемосорбции ЛОС на его поверхности (например, реакция 62) [97, 98]; во-вторых, возможно окисление ЛОС ионосорбированным кислородом (реакция 63) или иными кислород-содержащими поверхностными функциональными группами, такими как гидроксильные группы (реакция 64) [21, 99]. Процессы (63, 64) тоже приводят к уменьшению электрического сопротивления материала, так как уменьшается поверхностная концентрация акцепторных адсорбатов (таких, как ионосорбированный кислород).

$$CH_3COCH_{3(gas)} + In_{In} = CH_3COCH_{3(ads)} \cdots In_{In} \quad (62)$$

$$2C_3H_7OH_{(ads)} + 13O^-_{2(ads)} \rightarrow 6CO_2\uparrow + 16H_2O\uparrow + 13e^-_{C.B.} \quad (63)$$

$$C_6H_{6(ads)} + 2OH^-_{surf} + 7O^-_{2(ads)} \rightarrow 6CO_2\uparrow + 4H_2O\uparrow + 9e^-_{C.B.} \quad (64)$$

В качестве поверхностных окислительных функциональных групп могут выступать поверхностные решёточные ионы кислорода. В таком случае реализуется т. н. механизм Марса-ван-Кревелена (реакции 65-68) [100, 101], при этом образующиеся неравновесные поверхностные вакансии кислорода «залечиваются» путём ионосорбции кислорода из газовой фазы (в том числе при участии диффузии вакансий). Детектируемый газ в уравнениях (65, 68) обозначен как «Red».

$$Red_{(gas)} + SnO_{2-x} \rightarrow RedO_{(gas)} + SnO_{2-y}, \ x < y \quad (65)$$

$$O_{2(gas)} + SnO_{2-y} \rightarrow \ldots \rightarrow O^{2-}_{2(ads)} \cdots SnO_{2-y} \quad (66)$$

$$O^{2-}_{2(ads)} \cdots SnO_{2-y} \rightarrow O^-_{(ads)} \cdots SnO_{2-x} \quad (67)$$

$$O^{2-}_{2(ads)} \cdots SnO_{2-y} + Red_{(gas)} \rightarrow RedO_{(gas)} + SnO_{2-x} \quad (68)$$

Полярные ЛОС, содержащие карбонильную группу (такие как ацетон) хемосорбируются на льюисовских кислотных центрах оксидов (координационно-ненасыщенных катионах металла). Енольная форма адсорбата стабилизируется за счёт переноса протона на поверхностную гидроксильную группу с образованием воды, или на решёточный ион кислорода, с образованием «корневой» (англ. rooted) гидроксильной группы, и может вступать в реакцию альдольной конденсации (например, образуя мезитилоксид) [102]. Так как в реакцию альдольной конденсации вступают две молекулы адсорбата, её скорость увеличивается с увеличением степени покрытия поверхности адсорбатом. При малой величине покрытия

поверхности имеет место другой процесс (рис. 47б): хемосорбция ацетона происходит с участием как координационно-ненасыщенного катиона, так и решёточного аниона кислорода. С точки зрения органической химии, эта реакция является нуклеофильной атакой поверхностным анионом кислорода атома углерода карбонильной группы. При повышенных температурах (≥ 200 °C) происходит формальное дегидрометилирование [103] интермедиатов (рис. 47б) с выделением CO_2. В реакции дегидрометилирования принимают участие протоны поверхностных гидроксильных групп.

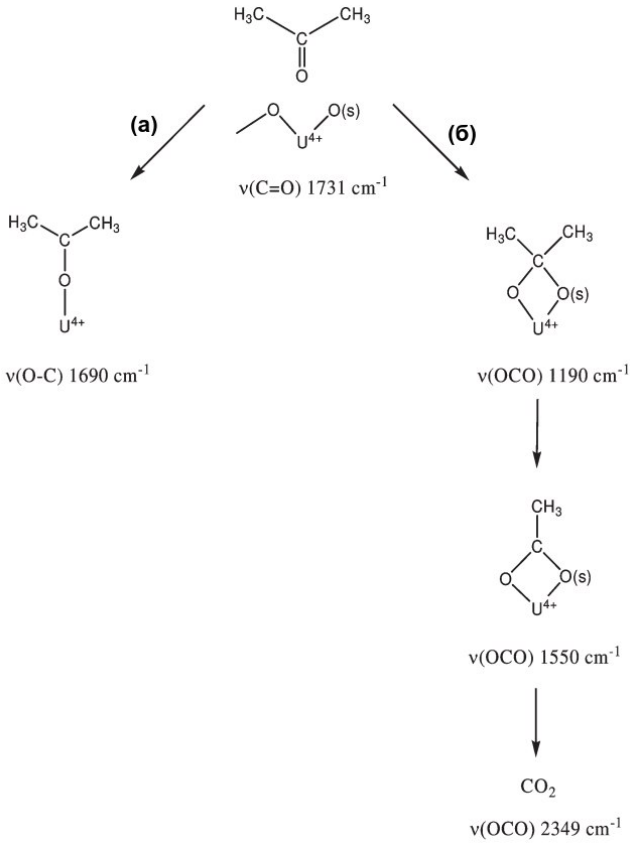


Рисунок 47. Схема процессов, происходящих при адсорбции ацетона на поверхности оксида урана, с указанием полос поглощения соответствующих интермедиатов в ИК-спектрах [102].

2.7.6. Формирование сенсорного отклика к NH_3

Аммиак является газом-восстановителем; предполагается, что адсорбция аммиака на поверхности полупроводниковых оксидов носит характер хемосорбции и происходит на активных центрах, являющихся кислотами Льюиса (координационно-ненасыщенные катионы, по донорно-акцепторному механизму), либо за счёт образования водородных связей O-H или N-H [104]. Это приводит к инжекции дополнительных носителей заряда в зону проводимости полупроводника (при ионизации поверхностного уровня адсорбата), что должно увеличивать проводимость материала [105].

Адсорбированные молекулы аммиака могут взаимодействовать и с другими типами активных центров, такими как: поверхностные гидроксильные группы — с образованием систем водородных связей; «корневые» (rooted) гидроксильные группы и иные брёнстедовские кислотные центры, а также адсорбированная вода — с образованием катионов аммония [106]; с окислительными центрами — с образованием NO_x и восстановлением хемосорбированного кислорода. Продукты взаимодействия с окислительными центрами могут сами являться газами-окислителями, причём их адсорбция на поверхности может быть необратима в диапазоне рабочих температур сенсора (например, NO_2), что означает, что они будут конкурировать с самим аммиаком, давая прямо противоположный вклад в проводимость материала. Предполагается протекание следующих процессов [107]:

$$2NH_3 + 3O^-_{(ads)} \rightarrow N_2 + 3H_2O + 3e^- \quad (69),$$
$$2NH_3 + 5O^-_{(ads)} \rightarrow 2NO + 3H_2O + 5e^- \quad (70),$$
$$4NO + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + N_2O + 3H_2O \quad (71),$$
$$NO + 1/2\,O_{2(gas)} = NO_2 \quad (72),$$
$$NO_2 + e^- = NO^-_{2(ads)} \quad (73),$$
$$NO + 1/2\,O_{2(gas)} + e^- = NO^-_{3(ads)} \quad (74).$$

В ИК-спектрах аммиака, адсорбированного на поверхности оксидов металлов, наблюдаются 4 моды, положение полос поглощения которых зависит от типа координации аммиака на поверхности (табл. 6). Наиболее чувствительна к типу адсорбционного центра деформационная симметричная мода δ_s и валентные моды ν. При образовании водородных связей валентные колебания оказываются сдвинуты на 20-70 $см^{-1}$ в синюю область спектра, по сравнению с таковыми при связывании аммиака азотом с льюисовским кислотным центром. Образование стабильных катионов аммония при адсорбции аммиака характерно для оксидов, имеющих большую концентрацию поверхностных брёнстедовских кислотных центров (WO_3, MoO_3), в то время как для более основных оксидов (ZnO) соответствующие полосы поглощения появляются только в случае гидроксилированной поверхности и исчезают уже при небольшом нагревании (120 °C). Валентные колебания катиона аммония лежат в области ~3200 $см^{-1}$. Валентные колебания аммиака, связанного с поверхностными ионами кислорода, сильно уширены и лежат в области ~3100 $см^{-1}$ [108].

Таблица 6. Основные формы хемосорбированного NH_3 на поверхности оксидов металлов. [104]

Оксид	**Частота моды ($см^{-1}$)**				**Структура**
	ν_{as}	ν_s	δ_{as}	δ_s	
NiO	3420, 3380	3310	1590	1050	$H_2NH\cdots O$
				1140	$OH\cdots NH_3$
			1610	1180	← NH_3
MgO	3390		1620	1060–1040	$H_2NH\cdots O$
				1130	$OH\cdots NH_3$
	3380	3315	1555		—NH_2
	3350		1600	1110	← NH_3
	3350		1600	1070	← NH_3
ZnO	3420, 3380, 3350		1630	1220	← NH_3
TiO_2 (рутил)		3310	1620		$OH\cdots NH_3$ или $H_2NH\cdots O$
	3400, 3350	3250	1605	1180	← $NH_2H\cdots O$
	3400, 3350	3160	1605	1230	← $NH_2H\cdots O$
Al_2O_3	3360	3310			$OH\cdots NH_3$ или $H_2NH\cdots O$
				1110	$OH\cdots NH_3$
	3400, 3360	3180	1620	1280–1240	← $NH_2H\cdots O$
		3270	1620	1280–1240	← NH_3
			1560		—NH_2
			1510		—NH_2
			1460		NH_4^+

Также возможна диссоциативная адсорбция аммиака с образованием поверхностной амидной и гидроксильной групп, однако достоверно установить её протекание без применения изотопных методов крайне сложно. На поверхности ZnO зарегистрировать полосу поглощения ~1550 $см^{-1}$, соответствующую деформационным колебаниям амидной группы, практически невозможно, ввиду малой концентрации последних [104].

2.7.7. Влияние фотоактивации на формирование сенсорного отклика

Стратегии фотоактивации можно разделить на 2 укрупнённые группы по используемым длинам волн излучения: 300 — 500 нм и 500 — 600 нм [13, 14].

Первая группа (300 — 500 нм) соответствует относительно высокоэнергетическому излучению (от УФ до синей области видимого спектра), которое способно вызывать генерацию неравновесных носителей в полупроводнике по механизму возбуждения переходов «зона-зона», т. к. энергия излучения либо превышает оптическую ширину запрещённой зоны используемых полупроводниковых оксидов, либо, по крайней мере, попадает в «хвосты» плотности состояний дефектного полупроводника. Поскольку современная полупроводниковая промышленность освоила выпуск мощных и дешёвых УФ-светодиодов, активация излучением такого диапазона является наиболее универсальным и простым подходом к фотоактивации, не требующим дополнительной фотосенсибилизации полупроводника.

Вторая группа (зелёная — красная области видимого спектра) соответствует излучению малой энергии, которое способно вызывать электронные переходы с участием дефектных уровней внутри запрещённой зоны, а также с участием поверхностных уровней, образованных адсорбатами. В случае широкозонных полупроводниковых оксидов, дефектные уровни внутри запрещённой зоны могут образовываться, например, за счёт образования кислородных вакансий. Коэффициенты экстинкции для чистых широкозонных полупроводниковых оксидов в этом диапазоне длин волн недостаточны для достижения эффективной фотоактивации, поэтому требуется фотосенсибилизация полупроводника: при помощи гетеровалентного легирования или введения фотосенсибилизаторов (квантовых точек, органических комплексов переходных металлов). Синтез и серийное производство таких фотосенсибилизаторов является дорогим и сложным процессом, что ограничивает применение данной стратегии фотоактивации полупроводниковых газовых сенсоров, один из основных преимуществ которых является простота производства и низкая стоимость.

В работах [18, 20, 21, 23, 25, 109, 110, 111] показано, что УФ-активация чувствительных материалов на основе нанокристаллических широкозонных полупроводниковых оксидов, таких как ZnO, In_2O_3 и SnO_2, действительно способна приводить к существенному росту величины сенсорного отклика к таким газам, как NO_2, кислород, ацетон, бензол и к некоторым другим ЛОС.

2.7.7.1. Детектирование газов-окислителей

Распространено мнение, что, в случае газов-окислителей, фотоактивация приводит к фотодесорбции хемосорбатов с поверхности полупроводникового материала, за счёт рекомбинации неравновесных дырок с локализованными на адсорбатах электронами (реакции 75, 76) [13]. Таким образом, осуществляется очистка поверхности сенсора, то есть обеспечивается обратимость его работы.

$$NO_{2(ads)}^{-} + h_{hv}^{+} \rightarrow NO_{2(gas)} \quad (75)$$

$$O_{2(ads)}^{-} + h_{hv}^{+} \rightarrow O_{2(gas)} \quad (76)$$

Тем не менее, существует достаточно мало прямых свидетельств фотодесорбции NO_2^-/NO_3^-. Исключением являются, например, исследования методом *in-situ* РФЭС, выполненные авторами работы [22] для ZnO. Но даже эти результаты свидетельствуют о том, что полная десорбция хемосорбатов диоксида азота происходит лишь для малых концентраций NO_2, к тому же, в исследованиях в качестве источника света использовали ртутную лампу, спектр излучения которой достаточно широкий.

К тому же, согласно теоретическим представлениям о хемосорбции газов-акцепторов на поверхности полупроводников, рассмотренным в разделе 2.7.2, фотоактивация с применением энергии излучения, достаточной для возбуждения электронов валентной зоны в зону проводимости, должна приводить к увеличению покрытия поверхности адсорбатом, т. е. его фотоадсорбции, а не фотодесорбции.

2.7.7.2. Детектирование газов-восстановителей

Как было рассмотрено ранее, при детектировании газов-восстановителей (например, ЛОС), в формировании сенсорного сигнала может участвовать хемосорбированный кислород. Часто считается, что фотоактивация может смещать адсорбционное равновесие кислорода в сторону адсорбции (фотоадсорбция), за счёт фотогенерац и неравновесных электронов, которые локализуются на адсорбате при ионосорбции. Однако может существовать и обратный процесс (фотодесорбция), протекающий за счёт рекомбинации неравновесной дырки с электроном, локализованном на ионосорбате кислорода [13]. Второй процесс возможен лишь при условии, что неравновесные дырки, возникающие в валентной зоне при фотоактивации, подвижны (а не локализованы) [29].

Возможно также и фотовозбуждение адсорбатов газа-аналита, которое может происходить по двум механизмам. Первый предполагает преимущественное поглощение фотонов материалом, что вызывает в нём переход части электронов на незанятые, более высокие, энергетические уровни. Затем высокоэнергетические электроны переходят на уровни адсорбата. Второй механизм подразумевает поглощение фотонов непосредственно адсорбатом [112].

В некоторых работах [109] предполагают, что окисление хемосорбированных ЛОС на поверхности широкозонных полупроводниковых оксидов в условиях фотоактивации может

происходить за счёт прямого взаимодействия с неравновесными дырками, однако прямые экспериментальные свидетельства о протекании такого процесса отсутствуют.

2.8. Выводы из обзора литературы и постановка задачи

Анализ литературных данных показывает, что фотоактивация ультрафиолетовым излучением способна увеличивать величину сенсорного сигнала чувствительных материалов на основе нанокристаллических широкозонных полупроводниковых оксидов при детектировании таких газов, как NO_2, ацетон, кислород и некоторых других. Однако, в настоящий момент нет единого мнения о природе процессов, участвующих в формировании сенсорного отклика широкозонных полупроводниковых оксидов в условиях фотоактивации, вследствие чего отсутствует возможность предсказания свойств материала на основе его состава и структуры, а значит и возможность направленного синтеза чувствительных материалов, работающих в режиме фотоактивации.

В связи с этим, целью настоящей работы является установление процессов, ответственных за формирование сенсорного отклика нанокристаллических материалов на основе оксидов цинка, олова и индия, в том числе модифицированных платиной или палладием, в атмосфере, содержащей газы-окислители (кислород, диоксид азота) или газы-восстановители (аммиак, ацетон), в условиях фотоактивации ультрафиолетовым излучением.

Процессы, происходящие границе раздела «твёрдое тело — газ» при детектировании O_2, NO_2, NH_3 и ЛОС материалами на основе широкозонных полупроводниковых оксидов, сложны и многообразны. Влияние УФ-активации на эти процессы может проявляться в смещении равновесия адсорбции-десорбции с участием газов-аналитов, промотировании или ингибировании химических реакций, происходящих на поверхности, а также изменении электрофизических свойств материала. Поэтому, для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Синтез нанокристаллических оксидов цинка, индия и олова с близким размером кристаллитов;
2. Синтез нанокомпозитов на основе нанокристаллических оксидов цинка, индия и олова, модифицированных платиной или палладием;
3. Определение состава, параметров микроструктуры, оптических и электрических свойств синтезированных материалов;

4. Разработка методик *in-situ* и *operando* масс-спектрометрии с одновременной регистрацией электрофизических параметров материала в контролируемых условиях для получения информации о химических реакциях и адсорбционно-десорбционных процессах, происходящих на поверхности раздела фаз «твёрдое тело — газ».
5. Модификация методики *in-situ* ИК-спектроскопии диффузного отражения с временным разрешением (TR-DRIFTS), с целью обеспечить возможность регистрации ИК-спектров диффузного отражения при УФ-облучении.
6. Исследование процессов, происходящих на поверхности синтезированных нанокристаллических оксидов и нанокомпозитов, при взаимодействии с NO_2, O_2, ацетоном и NH_3 с применением разработанных и модифицированных методик *in-situ* и *operando*.
7. Изучение электрофизических и сенсорных свойств синтезированных материалов при детектировании NO_2, O_2, ацетона и NH_3 в условиях фотоактивации ультрафиолетовым излучением.

3. Экспериментальная часть

3.1. Синтез образцов для исследования

Шифры синтезированных образцов и параметры синтеза приведены в таблице 7.

Таблица 7. Сводная таблица синтеза образцов.

Полное обозначение образца	Краткое обозначение образца	Прекурсор	Температура отжига, °C	Прекурсор модификатора	Температура отжига после введения модификатора, °C
ZnO-300	**ZnO**	$2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$	**300**	**-**	**-**
In_2O_3-500	**In_2O_3**	$InCl_{3\ (p-p)}$	**500**	**-**	**-**
In_2O_3-300	-	$InCl_{3\ (p-p)}$	300	-	-
SnO_2-500	**SnO_2**	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	**500**	**-**	**-**
SnO_2-300	-	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	300	-	-
ZnO-300-Pd	**ZnO/Pd**	$2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$	**300**	$Pd(acac)_2$	**300**
ZnO-300-Pt	**ZnO/Pt**	$2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$	**300**	$Pt(acac)_2$	**300**
In_2O_3-500-Pd	**In_2O_3/Pd**	$InCl_{3\ (p-p)}$	**500**	$Pd(acac)_2$	**300**
In_2O_3-500-Pt	**In_2O_3/Pt**	$InCl_{3\ (p-p)}$	**500**	$Pt(acac)_2$	**300**
SnO_2-500-Pd	**SnO_2/Pd**	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	**500**	$Pd(acac)_2$	**300**
SnO_2-500-Pt	**SnO_2/Pt**	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	**500**	$Pt(acac)_2$	**300**

Нанокристаллический оксид цинка (II) был синтезирован термическим разложением коммерчески доступного гидроксокарбоната цинка. Нанокристаллические оксиды индия (III) и олова (IV) были синтезированы методом химического осаждения из раствора с последующим отжигом. Нанокомпозиты на основе полученных нанокристаллических оксидов были синтезированы методом пропитки порошков оксидов прекурсорами металлов-модификаторов (платины или палладия) с последующим повторным отжигом. Целевое содержание модификаторов в нанокомпозитах 1 масс. %. Всего для исследования было синтезировано 11 образцов (табл. 7): ZnO-300, In_2O_3-300, SnO_2-300, In_2O_3-500, SnO_2-500, ZnO-300-Pd, ZnO-300-Pt, In_2O_3-500-Pd, In_2O_3-500-Pt, SnO_2-500-Pd, SnO_2-500-Pt. Число, записываемое через дефис, обозначает температуру финального отжига материала. Приведённые выше 11 образцов делятся на две группы: основную — образцы материалов, для которых проводится исследование взаимодействия с газовой фазой, заявленное в рамках данной работы (ZnO-300, In_2O_3-500, SnO_2-500, ZnO-300-Pd, ZnO-300-Pt, In_2O_3-500-Pd, In_2O_3-500-Pt, SnO_2-500-Pd, SnO_2-500-Pt); и вспомогательную. Образцы из вспомогательной группы — In_2O_3-300 и SnO_2-300 — использовались в отдельных экспериментах для вспомогательных целей или в сравнении с In_2O_3-500 и SnO_2-500. Так как температуры отжига материалов основной группы зависят только

от материала оксидной матрицы, для краткости, будут использоваться следующие альтернативные обозначения исследуемых материалов: ZnO, In_2O_3, SnO_2, ZnO/Pd, ZnO/Pt, In_2O_3/Pd, In_2O_3/Pt, SnO_2/Pd, SnO_2/Pt. Для вспомогательных образцов (In_2O_3-300 и SnO_2-300) температура отжига будет во всех случаях указана явно.

3.1.1. Синтез нанокристаллического ZnO

Навеску основного карбоната цинка (purum p.a., Sigma-Aldrich) массой 15 г в фарфоровой чашке поместили в муфельную печь. Разложение проводили при 300°C (на воздухе) в течение 24 ч.

$$2\,ZnCO_3 \cdot 3\,Zn(OH)_2 \rightarrow 5\,ZnO + 2\,CO_2 + 3\,H_2O \quad (77)$$

Полученный порошок охладили до комнатной температуры (внутри муфельной печи) и поместили в герметичную тару для исключения поглощения синтезированным веществом CO_2 и влаги из воздуха.

3.1.2. Синтез нанокристаллического SnO_2

К 150 мл раствора коммерчески доступного пентагидрата тетрахлорида олова $SnCl_4 \cdot 5\,H_2O$ (98%, Sigma-Aldrich) концентрации 100 г/л (pH = 1) по каплям при перемешивании добавляли водный раствор аммиака (25 %, ч.д.а., Сигма Тек) до pH = 5. Полученный гель многократно промывали деионизованной водой при повторении циклов центрифугирования и декантации, до достижения отрицательной реакции промывных вод на хлориды (проба с нитратом серебра).

$$SnCl_4 \cdot 5\,H_2O + 4\,NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow SnO_2 \cdot x\,H_2O \downarrow + 4\,NH_4Cl + (5-x)\,H_2O \quad (78)$$

Промытый гель сушили при 60 °C в течение 12 часов в сушильном шкафу. Полученный стекловидный ксерогель перетёрли в агатовой ступке, разделили на две порции и отожгли на воздухе при 300 и 500 °C в муфельной печи, получив образцы SnO_2-300 и SnO_2-500 соответственно.

$$SnO_2 \cdot x\,H_2O \rightarrow SnO_2 \quad (79)$$

3.1.3. Синтез нанокристаллического In_2O_3

Навеску коммерчески доступного оксида индия (х.ч., Реахим) массой 20 г растворили в пятипроцентном избытке соляной кислоты (х.ч., Сигма Тек) при нагревании с обратным холодильником и перемешивании в течение 2 ч. Для предотвращения кристаллизации хлорида индия, полученный горячий раствор разбавили деионизованной водой до концентрации хлорида индия 100 г/л.

$$In_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2InCl_3 + 3H_2O \quad (80)$$

К полученному раствору хлорида индия по каплям при перемешивании добавляли водный раствор аммиака (25 %, ч.д.а., Сигма Тек) до pH = 5. Полученный осадок многократно промывали деионизованной водой при повторении циклов центрифугирования и декантации, до достижения отрицательной реакции промывных вод на хлориды (проба с нитратом серебра).

$$2InCl_3 + 6NH_3 \cdot H_2O \rightarrow In_2O_3 \cdot xH_2O \downarrow + 6NH_4Cl + (6 - x)H_2O \quad (81)$$

Промытый осадок сушили при 60 °C в течение 12 часов в сушильном шкафу. Полученный стекловидный продукт измельчили в агатовой ступке, разделили на две порции и отожгли на воздухе при 300 и 500 °C в муфельной печи, получив образцы In_2O_3-300 и In_2O_3-500 соответственно.

$$In_2O_3 \cdot xH_2O \rightarrow In_2O_3 \quad (82)$$

3.1.4. Синтез нанокомпозитов на основе нанокристаллических оксидов

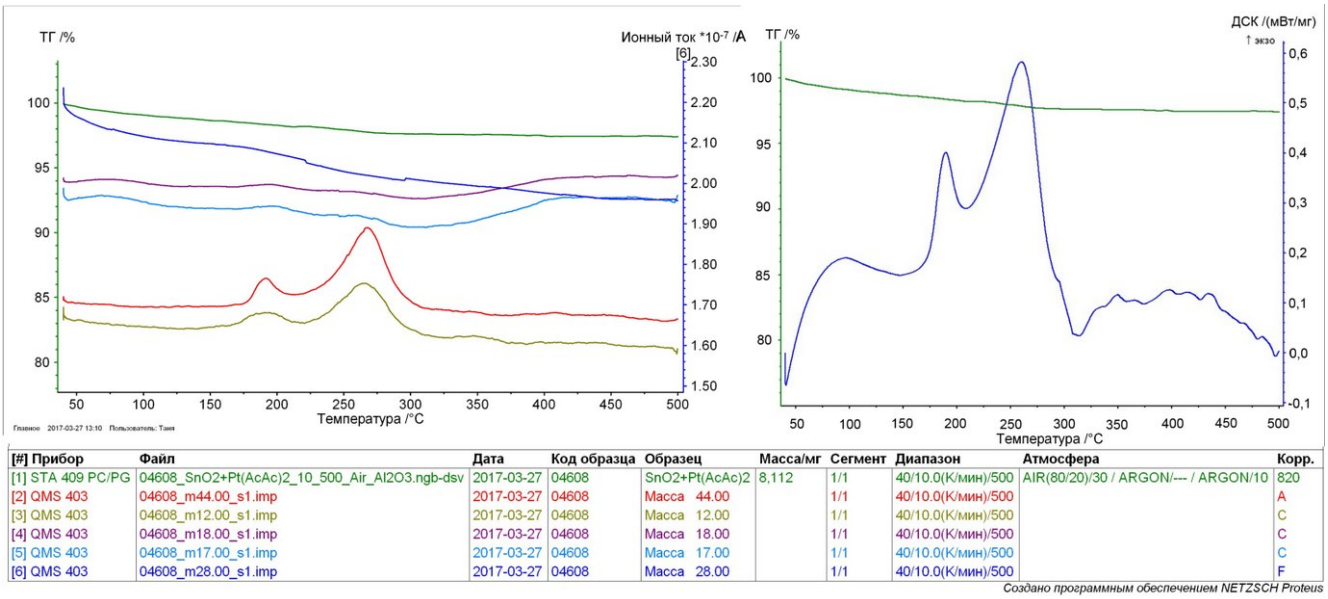
Для синтеза нанокомпозитов были приготовлены растворы прекурсоров модификаторов — ацетилацетоната платины (II) (99.98 %, Sigma-Aldrich) и ацетилацетоната палладия (II) (99.9 %, Sigma-Aldrich) — в этаноле (95 %) концентрацией 2 мг/мл в пересчёте на металл. Для быстрого достижения полного растворения прекурсоров использовали ультразвуковую обработку в течение 5-10 мин.

Навеску нанокристаллического оксида массой 2 г помещали в глазурованную фарфоровую чашку, размещённую на песчаной бане, поддерживающей температуру 50 °C. При помощи калиброванного дозатора в чашку последовательно вносили по 1 мл раствора соответствующего прекурсора, пропитывая порошок оксида. Смоченный порошок оксида периодически перемешивали стеклянной палочкой. После испарения растворителя вносили следующую дозу (1 мл) раствора прекурсора. Операцию повторяли до достижения расчётного содержания прекурсора модификатора в образце (1 масс. % в пересчёте на металл).

Чашку с пропитанным прекурсором порошком нанокристаллического оксида помещали в муфельную печь и отжигали при температуре 300 °C в течение 24 ч. Методом термического анализа было установлено, что данной температуры достаточно для полного разложения ацетилацетонатов платины и палладия с образованием металлических платины и палладия соответственно (рис. 48, [113]).

Правильность введения модификаторов и чистоту образцов контролировали при помощи рентгено-фулоресцентного анализатора M1 Mistral (Bruker, США). Всего было синтезировано 6

образцов нанокомпозитов: ZnO/Pd, ZnO/Pt, In_2O_3/Pd, In_2O_3/Pt, SnO_2/Pd, SnO_2/Pt (содержание металла-модификатора во всех образцах 1 масс. %).



[#] Прибор	Файл	Дата	Код образца	Образец	Масса/мг	Сегмент	Диапазон	Атмосфера	Корр.
[1] STA 409 PC/PG	04608_SnO2+Pt(AcAc)2_10_500_Air_Al2O3.ngb-dsv	2017-03-27	04608	SnO2+Pt(AcAc)2	8,112	1/1	40/10.0(К/мин)/500	AIR(80/20)/30 / ARGON/--- / ARGON/10	820
[2] QMS 403	04608_m44.00_s1.imp	2017-03-27	04608	Масса 44.00		1/1	40/10.0(К/мин)/500		A
[3] QMS 403	04608_m12.00_s1.imp	2017-03-27	04608	Масса 12.00		1/1	40/10.0(К/мин)/500		C
[4] QMS 403	04608_m18.00_s1.imp	2017-03-27	04608	Масса 18.00		1/1	40/10.0(К/мин)/500		C
[5] QMS 403	04608_m17.00_s1.imp	2017-03-27	04608	Масса 17.00		1/1	40/10.0(К/мин)/500		C
[6] QMS 403	04608_m28.00_s1.imp	2017-03-27	04608	Масса 28.00		1/1	40/10.0(К/мин)/500		F

Создано программным обеспечением NETZSCH Proteus

Рисунок 48: Зависимости потери массы образца диоксида олова, пропитанного раствором $Pt(acac)_2$, и величин ионного тока, соответствующим m/z = 44 (CO_2), 12 (C), 18 (H_2O), 17 (H_2O), 28 (CO) от температуры (ТГ-МС), и кривая ДТА. Исследование выполнено на приборе STA 409 PC/PG в токе воздуха со скоростью нагрева 10 К/мин.

3.2. Методы исследования состава, микроструктуры и электронной структуры материалов

3.2.1. Рентгеновская дифракция

Методом рентгеновской дифракции на дифрактометрах Rigaku D/MAX 2500, ДРОН-4 и ДРОН-3М с использованием Cu $K_{\alpha 1}$ излучения (длина волны 1,5406 Å) определяли фазовый состав и размеры областей когерентного рассеяния образцов синтезированных оксидов. Съемку проводили с шагом 0,02-0,1°. Фазовый состав определяли с помощью программного пакета STOE WinXPOW (v. 1.06). Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) вычисляли по формуле Шеррера:

$$d_{ОКР} = \frac{\lambda}{\beta \cos\Theta} \quad (83),$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, Θ – угол, соответствующий положению максимума рефлекса. Величину уширения β рассчитывали по формуле:

$$\beta = \sqrt{\beta^2_{набл} - \beta^2_{пр}} \quad (84),$$

где $\beta_{набл}$ – ширина рефлекса на половине высоты, наблюдаемая на рентгенограмме, а $\beta_{пр}$ – приборное уширение (0.09°). Расчет ОКР проводили по рефлексам (110), (101) и (111) фазы

касситерита (SnO_2); (100), (101) и (002) фазы вюрцита (ZnO); (222), (400), (440) фазы биксбиита (In_2O_3).

3.2.2. Низкотемпературная адсорбция азота

Удельную площадь поверхности измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота, расчеты проводили по модели BET. Измерения проводили в одноточечном режиме на приборе Chemisorb 2750 (Micromeritics), снабженном детектором по теплопроводности. Навеску порошка, ~100 мг, помещали в проточную кварцевую пробирку. Подготовка поверхности для удаления нежелательных адсорбированных примесей включала предварительный отжиг в токе He (50 мл/мин) при 300°C в течение часа. В ходе измерений через систему пропускали поток (12 мл/мин) газовой смеси N_2:He (30 об. % N_2). Образец охлаждали до температуры кипения жидкого азота (77 K), регистрируя поглощение азота из газа-носителя.

Величину удельной площади поверхности вычисляли по отношению абсолютной площади навески к ее массе. Абсолютную площадь навески рассчитывали по формуле:

$$S_a = \frac{A_{N2} \times 6.02 \times 10^{23}}{22414} \times V_m = \frac{A_{N2} \times 6.02 \times 10^{23}}{22414} \times \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \times V_a \quad (85),$$

где S_a – абсолютная площадь поверхности навески (м^2), A_{N2} – площадь молекулы азота ($16{,}21 \cdot 10^{-20}$ м^2), V_m – емкость монослоя (мл), p – парциальное давление азота (0,3 бар), p_0 – стандартное давление (1 бар), V_a – объем адсорбированного азота (мл), в пересчете на нормальные условия.

Базовая погрешность метода составляет 10 %.

3.2.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Для определения электронного состояния (степеней окисления) модификаторов на поверхности нанокомпозитов использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭ спектры регистрировали с помощью спектрометра AxisUltra DLD (KratosAnalytical, Великобритания), с монохроматическим источником Al Kα (E = 1486,7 эВ), на непроводящем скотче, с нейтрализатором. Шкала энергии связи была откалибрована по линии C1s (284,8 эВ), всегда присутствующей на РФЭ спектрах вследствие загрязнения поверхностей углерод-содержащими веществами. Деконволюция спектров произведена смешанными функциями Гаусса-Лоренца с одновременной оптимизацией параметров базовой линии, моделируемой по Тугарду. Обработку выполняли с использованием программного пакета KherveFitting v1.8 [114].

3.2.4. Электронная микроскопия

Морфологию материалов изучали методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии на приборах Prisma E (Thermo Scientific, Брно, Чехия), ускоряющее напряжение 15 кВ, и JEM-2100F (JEOL, Токио, Япония), ускоряющее напряжение 200 кВ. Исследования методом просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) проведены на микроскопе Tecnai Osiris (FEI, Хилсборо, Орегон, США), снабжённого приставкой энергодисперсионного анализа (ЭДС) и детектором тёмного поля, ускоряющее напряжение 200 кВ. Образцы для электронной микроскопии получали диспергированием порошков в этаноле с ультразвуковой обработкой и нанесением нескольких капель полученной суспензии на медную сетку, имеющую ячеистое полимерное покрытие (формвар). Изображения обрабатывали с помощью программного обеспечения ImageJ (NIH).

3.2.5. Оптическая спектроскопия диффузного отражения

Регистрацию оптических спектров диффузного отражения (Uv-Vis DRS) проводили на спектрометре Lambda 950 (Perkin Elmer, США), снабжённом приставкой с интегрирующей сферой. Порошкообразный образец помещали в специальную кювету из нержавеющей стали с фторопластовой вставкой и кварцевым окном марки JGS-1. Образец насыпали на фторопластовую вставку, после чего прижимали стеклом и закручивали крышку кюветы так, чтобы порошок не пересыпался под стеклом. Слой образца между стеклом и фторопластовой вставкой составлял 0,3-1,0 мм. При каждой смене образца кювету промывали спиртом.

3.2.6. Измерения спектров фотопроводимости

Спектры фотопроводимости были получены на самостоятельно изготовленной установке, состоящей из галогенной лампы OSRAM 64625 HLX (Osram Licht AG, Мюнхен, Германия) как источника излучения, зеркального конденсора (ОКБ Спектр, Россия), монохроматора МДР-41 (ОКБ Спектр, Россия), кюветы для размещения сенсорного элемента собственной разработки, электрометра Keithley 6517a (США), системы подачи потока синтетического воздуха в кювету (собственная разработка) и системы автоматического управления (АСУ) и регистрации спектров (собственной разработки). Монохроматор снабжён дифракционной решёткой 3000 штрихов/см, обеспечивающей рабочий диапазон выходных длин волн 200-500 нм. Ширина открытия выходной щели составляла 1,0 мм. Выходная щель была снабжена фокусирующей линзой из комплекта поставки монохроматора. Образец загружали в кювету, установленную на выходном оптическом пути монохроматора, в виде изготовленного сенсорного элемента («чипа»), после чего подавали сухой синтетический воздух (15 мл/мин) и сенсорный элемент прогревали до 200-300 °C за счёт встроенного платинового нагревателя в

течение 15 минут. Далее снимали напряжение с нагревателя сенсора, после чего ждали релаксации проводимости материала в течение 30 минут. Во время релаксации включали лампу-источник для обеспечения её прогрева (входной оптически путь монохроматора при этом закрыт заглушкой). После релаксации проводимости монохроматор настраивали на длину волны 500 нм, открывали оптический путь и с помощью АСУ регистрировали спектры от зелёной области спектра (500 нм) к ультрафиолетовой (250 нм), чтобы минимизировать влияние кинетики неравновесных носителей заряда на край спектра. Автоматическая система управления позиционирует монохроматор используя его встроенный привод (шаговый двигатель), и получает информацию о проводимости образца от электрометра через интерфейс RS-232. Все части установки объединены в единую АСУ по протоколу Ethernet. Прикладываемое к образцу напряжение составляло 1,0 В; дополнительно, часть экспериментов были воспроизведены при приложенном напряжении 0,1 В — не было обнаружено различий в спектрах фотопроводимости, зарегистрированных при разных приложенных напряжениях.

3.3. Методы исследования взаимодействия с газовой фазой в условиях фотоактивации

Для исследования процессов, происходящих при взаимодействии нанокристаллических полупроводниковых оксидов с кислородом, NO_2, NH_3 и ЛОС, использовали методы *in-situ* и *operando* масс-спектрометрии, *in-situ* ИК-спектроскопии диффузного отражения с временным разрешением (*in-situ* TR-DRIFTS), и *in-situ* измерение электропроводности («сенсорные измерения»).

Если не указано иное, то использовались поверочные газовые смеси (ПГС) NO_2 100 ppm в He (для масс-спектрометрии) или NO_2 100 ppm в N_2 (для ИК-спектроскопии), а также чистые газы: гелий ОСЧ 6.0 (для масс-спектрометрии), азот ОСЧ 5.0, кислород ОСЧ 5.0 (для получения синтетического воздуха). Перечисленные газы смешивали в необходимых соотношениях при помощи формирователей газовых потоков (ФГП), собранных на основе регуляторов массового расхода газа серии РРГ20 (ООО «Элточприбор», Россия), контролируемых автоматикой по протоколу Modbus. Также, для смешивания газов в ИК-спектроскопических экспериментах использовали двухканальный ФГП МетаХром (НПФ «Мета-хром», Россия), управляемый вручную. Для получения микропотоков ЛОС (ацетон), использовали специально изготовленные термодиффузионные источники, состоящие из цилиндрических амплул, изготовленных из фторопластовых (Ф4Д) трубок 6х4х100 мм, помещаемых в термостатируемую (50 °C) фторопластовую камеру (рис. 49), через которую пропускали поток газа-носителя (15 мл/мин). Источники калибровали методом взвешивания фторопластовых ампул раз в неделю в течение

минимум трёх недель. На основе измеренной скорости потери массы ампул рассчитывали концентрацию газа-аналита на выходе источника. Подробно методика калибровки источников изложена в работе [115].

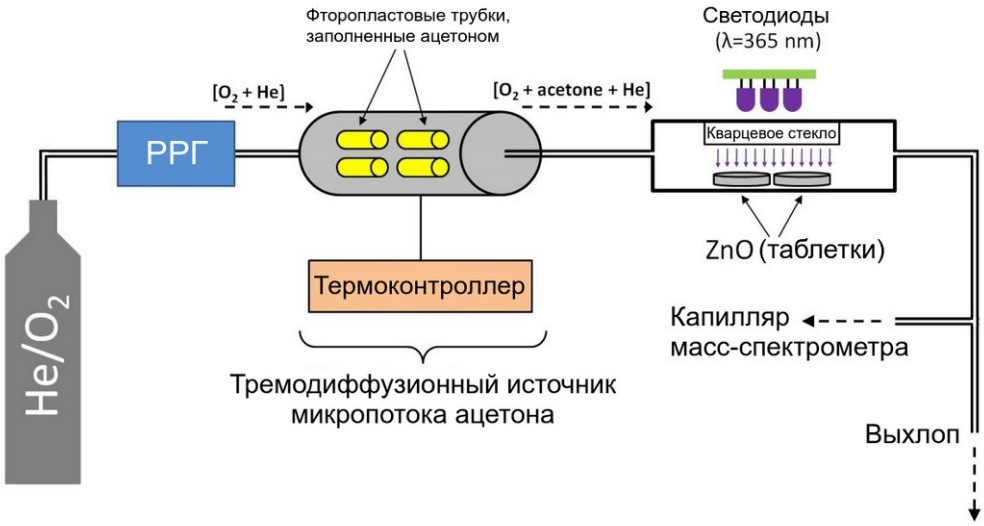


Рисунок 49. Схема установки с использованием термодиффузионного источника микропотоков ЛОС (на примере установки для in-situ масс-спектрометрии).

В качестве источника УФ-излучения использовали светодиоды (Lite-ON LTPL-C034UVH365 или совместимые), спектральная характеристика которых приведена на рисунке 50 (получена с помощью UV-Vis спектрометра серии SR производства OceanOptics). УФ светодиоды работают в режиме постоянного тока (120 мА), однако следует обратить внимание на то, что в разных методах исследования используется разное количество светодиодов и разная геометрия образца.

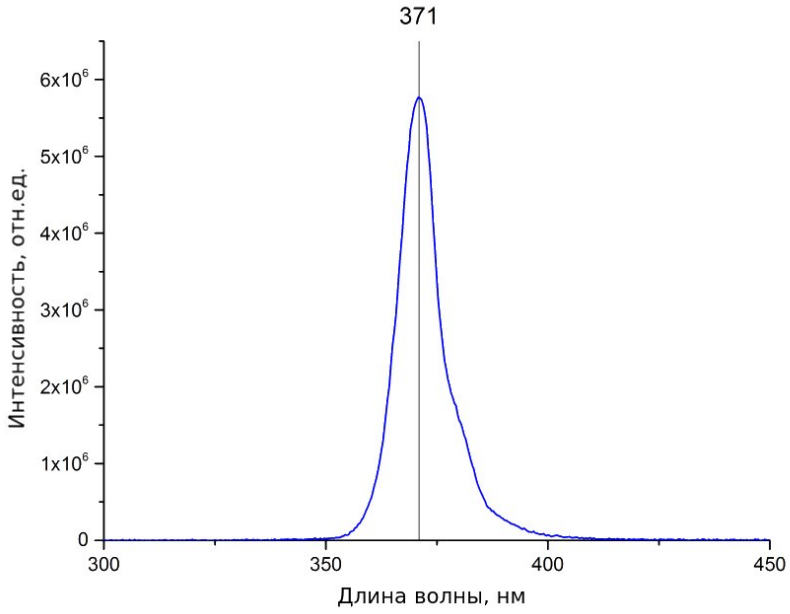


Рисунок 50: Спектральная характеристика используемых УФ-светодиодов.

3.3.1. *In-situ* масс-спектрометрия

Исследования проведены с использованием квадрупольного масс-спектрометра МС7-200 производства ОАО «АтомТяжМаш» (г. Санкт-Петербург), снабжённого капилляром внутренним диаметром 180 мкм и длиной 3 м, выполненным из PEEK с нагревательной рубашкой из нихромовой проволоки ($T_{раб}$ = 60-70 °C с термостабилизацией по никелевому термометру). Регистрацию масс-спектров проводили с включенным вторично-электронным умножителем (CDEM, коэффициент усиления 500—1000). Усиление вторично-электронного умножителя учитывали при обработке данных. Ток эмиссии катода ионизатора 1,0 мА, энергия ионов 9—12 эВ. Применяли два набора настроек ионизатора: «стандартная фрагментация» (энергия электронов 70 эВ, напряжение фокусировки −90 В) и «уменьшенная фрагментация» (энергия электронов 30 эВ, напряжение фокусировки −120 В). Уровень шума (NF) был установлен на 3, также при обработке масс-спектров с временным разрешением применялся дополнительный фильтр «скользящее среднее» с шириной окна в 4 точки.

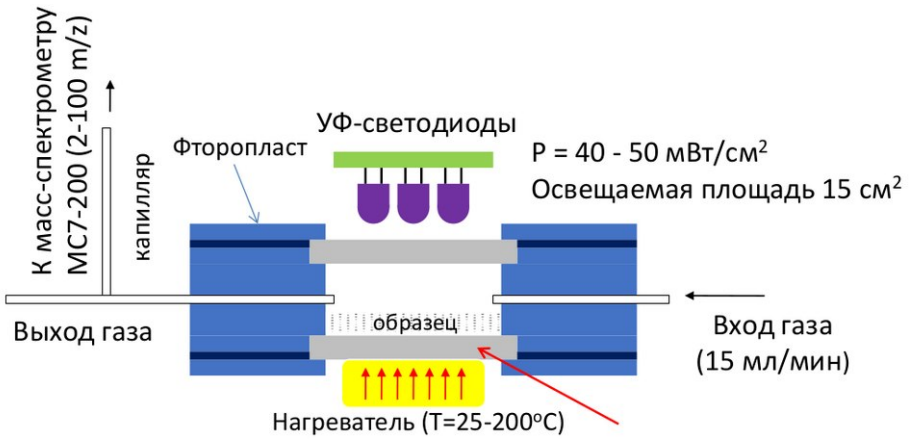


Рисунок 51: Проточная ячейка для in-situ масс-спектрометрии в разрезе.

Для проведения масс-спектрометрических экспериментов была спроектирована и изготовлена специальная ячейка (рис. 51, 52), состоящая из фторопластового каркаса и двух оптических кварцевых стёкол марки JGS1, обеспечивающих пропускание УФ-излучения с длиной волны ≥200 нм (верхнее стекло) и химически инертную поверхность для размещения образца на нагревателе (нижнее стекло). В ячейку подаётся газовая смесь через входной штуцер, расположенный под углом, для обеспечения режима идеального смешения (РИС) и уменьшения мёртвого объёма. Режим идеального смешения достигается за счёт формирования турбулентного потока газовой смеси внутри ячейки, что было подтверждено численным моделированием (рис. 53, расчёт в SimFlow CFD). Параметры реактора: объём 30 $см^3$, скорость потока 15 мл/мин, расчётная временная постоянная: 3 мин. Эксперименты были проведены с использованием тонкого слоя порошка, распределенного на площади 30 $см^2$ (на нижнем

стекле), масса навески 300±30 мг. Над верхним стеклом камеры размещается рампа с 4-мя УФ-светодиодами, равноудалёнными друг от друга и от стенок камеры (в плане).

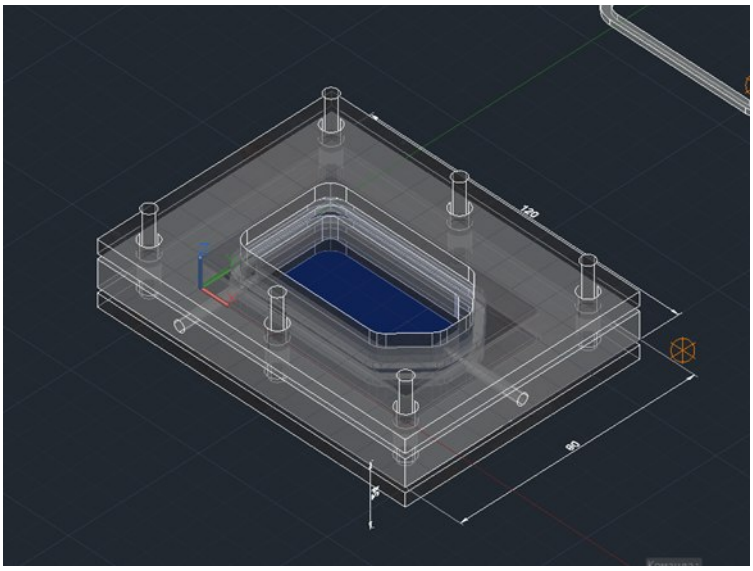


Рисунок 52. 3D-модель ячейки для масс-спектрометрии.

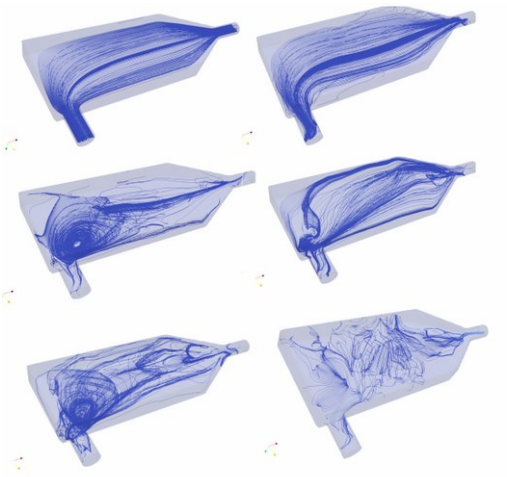


Рисунок 53. Численное моделирование потока газа, эволюция стационарного решения после запуска потока 15 мл/мин.

3.3.1.1. Программы экспериментов

Под «программой эксперимента» понимается последовательность событий, происходящих в ходе эксперимента, например: нагрев/охлаждение образца, включение/отключение УФ-подстветки образца, смена газа и т. д. Программа эксперимента выполняется в автоматическом режиме, что обеспечивает её повторяемость.

Для большинства масс-спектрометрических экспериментов была применена т. н. «прямая» программа эксперимента («direct») – выполняемая полностью в атмосфере, содержащей детектируемый газ.

Программа «direct» (рис. 54):

1. Стабилизация базовой линии масс-спектрометра (не показана), ≥120 минут;
2. Запись базовой линии при 30°C, 30-60 минут;
3. Включение УФ-подсветки на 30 минут;
4. Отключение УФ-подсветки, запись релаксации системы к базовой линии в течение 30-40 минут;
5. Нагрев измерительной ячейки до 50°C, стабилизация новой базовой линии, 30-60 минут;
6. Повторение пунктов 3-4;
7. Нагрев измерительной ячейки до 100°C, стабилизация новой базовой линии, 30-60 минут;
8. Повторение пунктов 3-4;
9. Охлаждение ячейки до 30°C, запись в течение 20-30 минут.

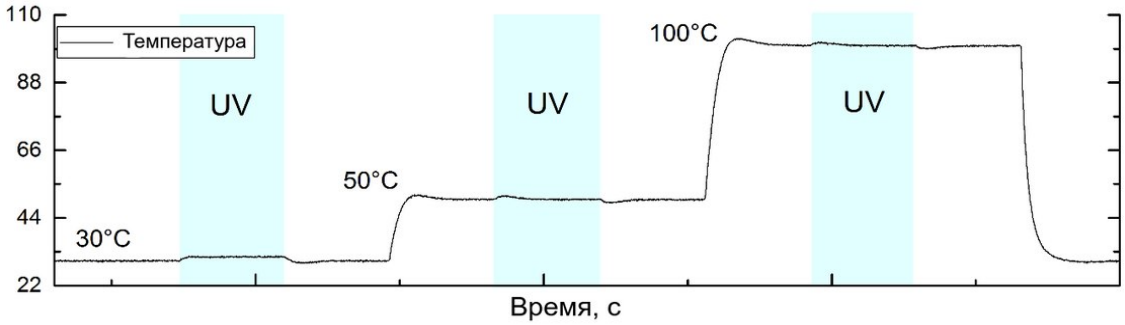


Рисунок 54. Пример "прямой" программы масс-спектрометрического эксперимента для температур 30, 50, 100 °C.

Для исследования процессов при детектировании NO_2 также применялась т.н. «предадсорбционная» программа масс-спектрометрического эксперимента («preads») – выполняемая в инертной атмосфере с предварительной выдержкой образца в токе 100 ppm NO_2 в течение 1 ч.

Программа «preads» (рис. 55):

1. Стабилизация базовой линии масс-спектрометра (не показана), в атмосфере He, ≥120 минут;
2. Первый цикл, при температуре 30°C:
    a. Запись базовой линии в He при данной температуре, 30 минут;
    b. Продувка над образцом газовой смеси 100ppm NO_2 («предадсорбция NO_2») в течение 30-45 минут;
    c. Смена газовой смеси обратно на He. Продувка ячейки, 60 минут;
    d. УФ-облучение образца в течение 30 минут;
    e. Запись релаксации системы обратно к базовой линии, 30 минут;
3. Второй цикл, при температуре 50°C:
    a. Продувка над образцом газовой смеси 100ppm NO_2 («предадсорбция NO_2») в течение 30-45 минут;
    b. Смена газовой смеси обратно на He. Продувка ячейки, 60 минут;
    c. Нагрев ячейки до 50°C, наблюдение термодесорбции и стабилизация базовой линии при этой температуре, 60-90 минут;
    d. УФ-облучение образца в течение 30 минут;
    e. Запись релаксации системы обратно к базовой линии, 30 минут;
    f. Охлаждение ячейки до 30°C, 30-40 минут;
4. Третий цикл, при температуре 100°C: аналогичен второму.

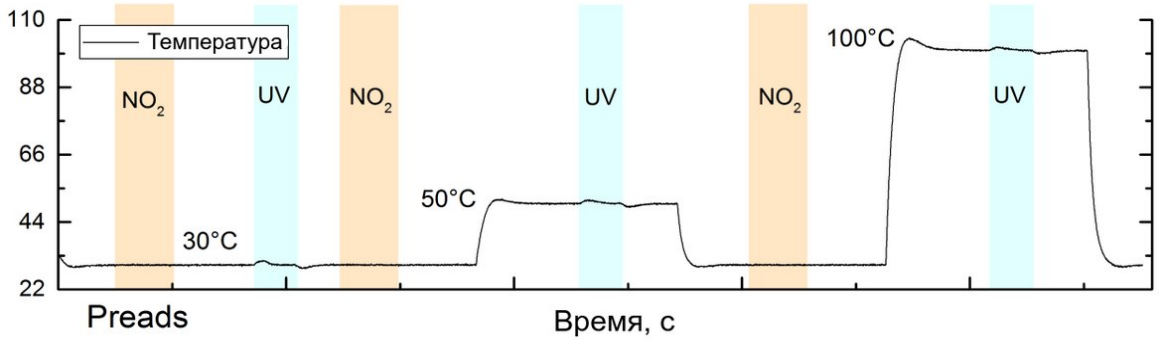


Рисунок 55. Пример "предадсорбционной" программы масс-спектрометрического эксперимента с NO_2 для температур 30, 50, 100 °C.

3.3.1.2. Калибровка концентрационной шкалы

Для количественного определения концентрации газа по масс-спектрам требуется найти калибровочную зависимость ионного тока от концентрации. Стандартом может выступать поверочная газовая смесь (ПГС) разбавленная через ФГП, либо введенный газовым шприцем точный объем газовой смеси (или чистого газа) с известным количеством вещества. Так как ячейка работает в режиме РИС, при быстрой инжекции объема передний фронт кривой концентрации можно считать вертикальным:

$$dn = -w\,\Delta C(t)\,dt \Rightarrow n(t_0) = \int_{t_0}^{\infty} w\,\Delta C(t)\,dt = wk\int_{t_0}^{\infty} \Delta I(t)\,dt = wkA \Rightarrow k = \frac{n(t_0)}{wA} \quad (86),$$

где t — время (мин), t_0 — момент укола, $n(t)$ — количество вещества целевого газа в ячейке (моль), $n(t_0)$ — количество инжектированного вещества (моль), w — объёмная скорость потока через ячейку (мл/мин), $\Delta C(t)$ — концентрация целевого газа в ячейке за вычетом фоновой (моль/мл), $\Delta I(t)$ — ионный ток за вычетом фонового (фА), A — площадь пика ионного тока после инжекции за вычетом фона (фА·мин), k — искомая калибровочная константа (моль/(мл·фА)). Заметим, что определение $n(t_0)$ через высоту переднего фронта пика с приемлемой точностью на практике невозможно, ввиду размытия фронта.

Отметим, что калибровка верна только для одного, фиксированного, набора приборных параметров (настройки ионизатора масс-спектрометра, скорость потока через проточную ячейку, газ-носитель, температура капилляра и масс-спектрометра). Калибровку рекомендуется повторять перед каждым экспериментом.

Для количественного определения NO_2 в масс-спектрометрических экспериментах использовали ионный ток по массовому числу m/z = 30 (NO^+), так как это наиболее интенсивный пик в масс-спектре NO_2. Было установлено, что фрагментация малых концентраций NO_2 при ионизации электронным ударом зависит от газа-носителя. Например, интенсивность ионного тока по 30 m/z для 100 ppm NO_2 в He в 10 раз меньше, чем для 100 ppm NO_2 в N_2. Масс-спектрометр (параметры ионизатора «стандартная фрагментация», усиление CDEM x1000) был откалиброван по различным концентрациям NO_2 в гелии с использованием ПГС, калибровочная зависимость приведена на рисунке 56.

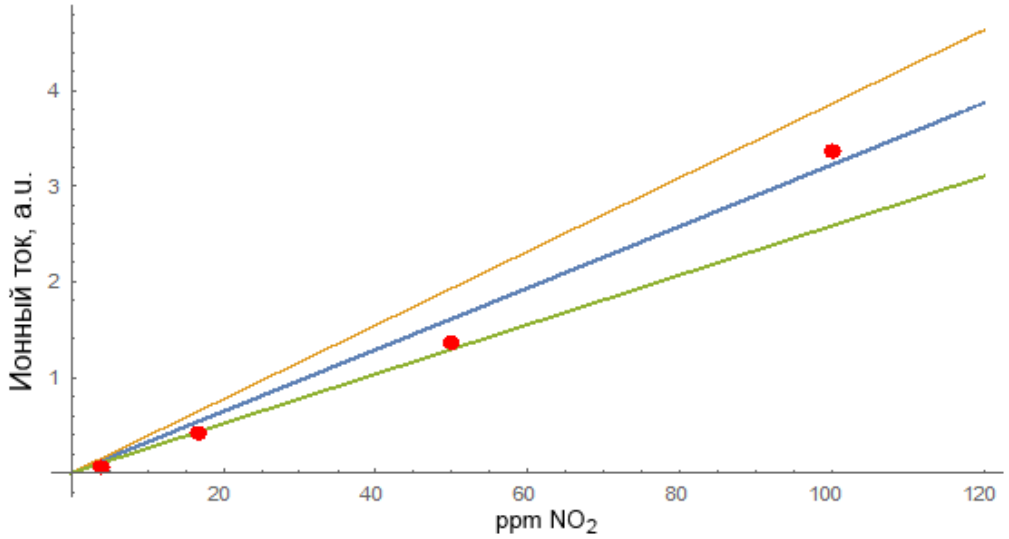


Рисунок 56. Калибровочная зависимость концентрация (ppm) - ионный ток (приборные единицы) для NO_2 в He при стандартных настройках ионизатора. Оранжевая и зелёная кривые – пределы погрешности (P=95%). Параметры ионизатора «стандартная фрагментация».

3.3.1.3. Масс-спектрометрия в режиме operando

Масс-спектрометрия в режиме *operando* позволяет регистрировать электрофизические параметры образца непосредственно в ходе масс-спектрометрического эксперимента. Режим *operando* реализуется за счёт нанесения образца в виде толстой плёнки на подложку с электродной сеткой, установленную в проточную ячейку вместо нижнего стекла. Подложка выполнена из материала ФАФ-4Д (листовой фторопласт, армированный стекловолокном, фольгированный медной фольгой с обоих сторон). Из верхнего слоя медной фольги методом фотолитографии и иммерсионного золочения выполнена встречно-штыревая электродная сетка (рис. 57) с золотым покрытием толщиной 0,1 мкм (с подслоем никеля 3-6 мкм). Площадь электродной сетки ≈40x30 мм, шаг ламелей 1,5 мм, ширина ламели 0,5 мм, что соответствует максимальной напряжённости электрического поля ~1300 В/м при приложенном напряжении ≤2 В. Нижний слой меди выполняет роль электростатического экрана (подключен к общему проводу измерительной цепи).

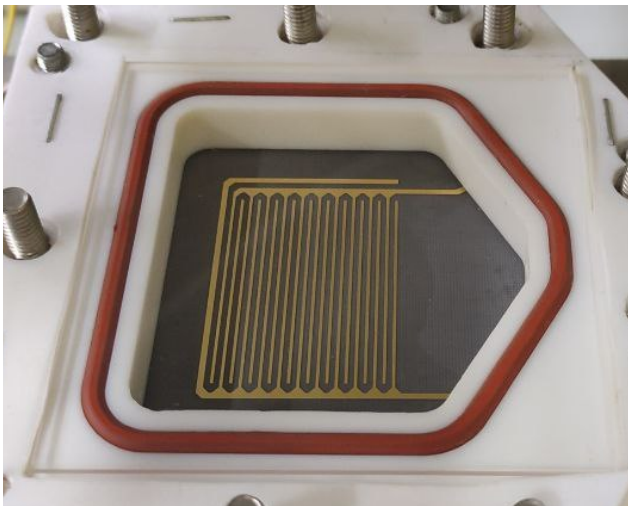


Рисунок 57: Вид сверху на проточную ячейку для масс-спектрометрии в режиме operando (верхняя крышка снята).

Нанесение образца (навеска 200±20 мг) выполняется путём перетирания и суспендирования нанокристаллического порошка в воде в агатовой ступке. Полученная суспензия переносится на подложку, на которую установлена специальная сквозная кювета-шаблон, герметично прилегающая к подложке кольцевым уплотнением (бутилкаучук) и ограничивающая площадь нанесения. Суспензия равномерно распределяется по площади, ограниченной кюветой-шаблоном при помощи перемешивания воздушным потоком, а затем высушивается при комнатной температуре (нагревание до 50 °C ускоряет сушку, но часто приводит к растрескиванию плёнки). После нанесения и высушивания плёнки, выполняется медленный прогрев образца до 150 °C в сборе с ячейкой в токе синтетического воздуха в течение 1 часа и выдержка образца при этой температуре в течение 1-2 ч, с последующим охлаждением до 30 °C. После этой процедуры нанесённый образец считается готовым к проведению экспериментов.

Измерение электрофизических характеристик, таких как электропроводность или вольт-амперная характеристика (ВАХ), производится при помощи следующих устройств (рис. 58):

- Измеритель параметров полупроводников Keithley 2400. В ходе operando масс-спектрометрии выступает источником постоянного напряжения 0,1-2,0 В. При регистрации ВАХ управляется удалённо по интерфейсу GPIB при помощи специально разработанного свободно-распространяемого ПО GPIBServer.
- Электрометрический усилитель с токовой обратной связью У5-11. Обеспечивает измерение малых токов (до $1x10^{-13}$ А). Используется с коэффициентами усиления в диапазоне 10^3 — 10^{11} В/А, в зависимости от сопротивления материала.

- Цифровой мультиметр Keithley 195A в режиме вольтметра. Показания считываются по интерфейсу GPIB.

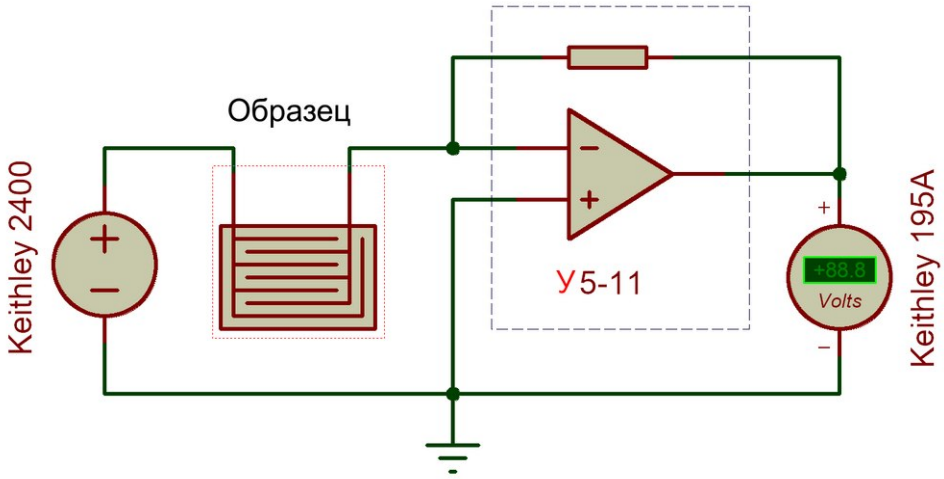


Рисунок 58: Эквивалентная схема установки для измерения электрофизических характеристик материала в ходе масс-спектрометрического эксперимента в режиме operando. Экранирование кабелей не показано.

3.3.1.4. Изотопный обмен кислорода

Формирователь газовых потоков, обслуживающий установку *in-situ*/*operando* масс-спектрометрии, был снабжён модулем электролитического генератора кислорода. Электролитическая ячейка представляет собой специально изготовленный стеклянный двухколенный резервуар, с соединением колен в нижней точке через перетяжку диаметром 3 мм, и вводом газоотводных трубок и электродов в верхних точках соответствующих колен. Такая конструкция обеспечивает разделение катодного и анодного пространств без использования мембран, последнее нежелательно ввиду слишком высокой газопроницаемости большинства мембран. Электролитическую ячейку заправляли насыщенным раствором сульфата натрия (б/в, х.ч.) в $H_2{}^{18}O$ (≥98 %, Center of Molecular Research, Москва, Россия), электролиз производили в режиме стабилизации постоянного тока 0,4 мА с ограничением перенапряжения на ячейке не более 3,5 В (рабочее напряжение 2,7-3,2 В). При срабатывании защиты по перенапряжению эксперимент прерывали, т. к. в потенциостатическом режиме не поддерживается постоянная концентрация $^{18}O_2$. Электроды были изготовлены из платиновой проволоки. При работе электролизёра обеспечивалась концентрация $^{18}O_2$ ~10 ppm в газовой смеси, пропускаемой через проточную ячейку. Большую проблему составляла поляризация электродов с течением времени эксперимента, происходящая, в том числе, из-за накопления пузырьков газа на электродах. При необходимости пузырьки удаляли при помощи вибрации. Недопустимо снижение концентрации сульфата натрия, т. к. использование ненасыщенного

раствора снижает рабочее время ячейки в данном режиме до 2-6 ч при длительности эксперимента до 12 ч.

3.3.2. *In-situ* ИК-спектроскопия диффузного отражения

Исследования проведены на ИК-Фурье спектрометре Frontier, производства Perkin Elmer (США) с приставкой диффузного отражения DiffuseIR и проточной ячейкой HC900, производства Pike Technologies (США). Диапазон регистрации спектров был установлен от 500 до 4000 $см^{-1}$ с разрешением 1 $см^{-1}$ с накоплением 30 спектров (длительность регистрации 2,6 мин. на один усредненный спектр). Порошок образца помещали в сапфировый тигель и выравнивали прессованием специальным пуансоном. Тигель помещали в нагреватель внутри проточной ячейки, в крышку которой устанавливали окно из бромида калия (для обеспечения пропускания как ИК, так и УФ излучения). Объёмная скорость потока газовой смеси через проточную ячейку составляла 40-100 мл/мин (в зависимости от эксперимента).

Для *in-situ* ИК-спектроскопии диффузного отражения (DRIFTS) были выбраны участки соответствующих масс-спектрометрических программ при 30 °C и 100 °C, называемые для краткости RT (room temperature) и HT (high temperature), соответственно. Они были воспроизведены в ячейке TR-DRIFTS. Для защиты пирометрического детектора спектрометра от УФ-излучения на выходе из ячейки был установлен ZnSe фильтр (рис. 59). Перед измерениями производили предварительную подготовку образцов в сухой атмосфере (150 °C, поток 100 мл/мин сухого воздуха, в течение 5 мин, с последующим охлаждением до 30 °C), так как на ИК-спектры оказывает существенное влияние количество адсорбированной воды.

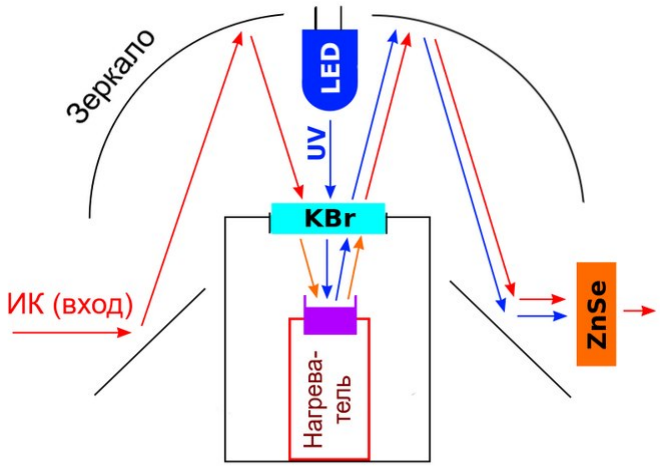


Рисунок 59. Устройство ячейки для ИК-спектроскопии диффузного отражения в условиях УФ подсветки.

Для представления данных ИК-спектроскопии можно использовать два типа спектров: «разностные» и «хронологические». Хронологические спектры откладываются от базовой

линии, записанной один раз в начале эксперимента. Хронологические спектры удобны для первичной идентификации спектральных линий адсорбатов. Разностные (difference, “diff”) спектры получаются путём вычитания из спектра соответствующего этапа эксперимента спектра предыдущего этапа, и таким образом позволяют лучше показать изменения, произошедшие на конкретном этапе.

Из спектров TR-DRIFTS можно получить расчётные кинетические кривые, для расчёта которых было разработано специальное ПО, реализующее алгоритм численного интегрирования с линейной базовой линией, определяемой по конечным точкам. Поскольку точные коэффициенты экстинкции для большинства полос неизвестны, в качестве меры относительной концентрации адсорбата использовали площади пиков. Следует отметить, что эти значения отражают лишь то, как поверхностная концентрация адсорбата изменяется со временем, и не могут использоваться для сравнения поверхностных концентраций адсорбатов друг с другом.

3.3.2.1. Использование NO_x-анализатора

В ИК-спектрометрических экспериментах с участием NO_2 и чистых нанокристаллических оксидов, газовый поток, выходящий из ячейки для TR-DRIFTS, разбавляли в 10-100 раз (чтобы соответствовать максимальному пределу определения прибора в 2 ppm NO_x) и направляли в анализатор оксидов азота Teledyne API N500 CAPS NO_X Analyzer. Это позволило привлечь ещё один, независимый, метод (CAPS-спектроскопия) для исследования долговременной адсорбции NO_2 на поверхности нанокристаллических оксидов. Частота измерений прибора составляла 0,1 Гц, входное избыточное давление 9,5-9,8 мм.рт.ст. Данные об измеренных концентрациях NO, NO_2 и NO_x (NO + NO_2) регистрировали с помощью АСУ на основе свободно-распространяемого ПО «NOxAcquisition». Обмен данными с прибором осуществляли по протоколу Modbus TCP.

3.3.3. Измерение сенсорных свойств

3.3.3.1. Сенсорные измерения

Первоначально, исследование сенсорных свойств чистых нанокристаллических оксидов, по отношению к 1-2 ppm NO_2, проводили методом *in-situ* измерения электропроводности толстых пленок, нанесённых на чипы («сенсорные измерения»). Для получения пленок нанокристаллические порошки синтезированных оксидов смешивали со связующим веществом (α-терпинеол) и в виде пасты наносили на подложку чипа (рис. 35), высушивали при 50°C в сушильном шкафу, а затем отжигали на воздухе при температуре 300°C для ZnO и 500°C для SnO_2 и In_2O_3 в течение 24 часов. Величину сенсорного сигнала S определяли из отношения

электрического сопротивления изготовленного сенсорного элемента в присутствии газа-аналита и в чистом воздухе по формуле (87).

$$S = \frac{R_{Gas}}{R_{Air}} - 1 \quad (87)$$

Эти эксперименты проводили в отдельном устройстве, подробно описанном в [116]. Установка состояла из измерительной камеры (вертикальный цилиндр, V = 50 мл, изготовлен из ПТФЭ); драйвера светодиода (I = 0,1 А); формирователя газовых потоков (ФГП); и специально разработанного устройства для управления нагревателем сенсора и измерения сопротивления чувствительного материала. Сенсоры размещали в нижней части камеры, а УФ светодиод был установлен в верхней части камеры. Газовую смесь получали с использованием генератора чистого воздуха серии ГЧВ (НПП «Химэлектроника», Россия), поверочных газовых смесей (ПГС) и контроллеров потока Bronkhorst (Нидерланды). Полученную смесь подавали во входное отверстие камеры, расположенное в ее верхней стенке (выходное отверстие расположено в нижней части камеры).

УФ светодиод, микронагреватели сенсоров и контроллеры потока одновременно управлялись программным обеспечением ПК. Измерения осуществляли по следующей программе, с постоянно включенной или постоянно выключенной УФ-подсветкой сенсоров:

1. Стабилизация сенсора в чистом воздухе при температуре 30°C – 1 час;
2. Цикл измерений при температуре 30°C:
    a. Пропускание над сенсором чистого воздуха – 30 минут,
    b. Пропускание над образцом воздуха, содержащего 0.3 ppm NO_2 – 15 минут;
    c. Повторение этапов a-b с концентрацией NO_2 0.6, 1.2, 1.8 ppm.
3. Стабилизация сенсора в чистом воздухе при температуре 50°C – 30 минут;
4. Цикл измерений при температуре 50°C: повторение этапов a-c;
5. Стабилизация сенсора в чистом воздухе при температуре 100°C – 30 минут;
6. Цикл измерений при температуре 100°C: повторение этапов a-c.

3.3.3.2. Масс-спектрометрия в режиме operando

Реализация режима *operando* для масс-спектрометрии позволила получать данные о проводимости материала непосредственно в ходе масс-спектрометрических экспериментов, устраняя необходимость в проведении отдельных сенсорных измерений на отдельной установке. Расчёт сенсорного сигнала нанокомпозитов ко всему кругу исследуемых газов производился на основе данных *operando* масс-спектрометрии.

Для регистрации концентрационной зависимости сенсорного сигнала применяется «лестничная» программа формирователя газовых потоков (рис. 60, 61). Количество

концентрационных ступеней может быть уменьшено для уменьшения длительности эксперимента (для большинства газов количество ступеней уменьшено до 2-х).

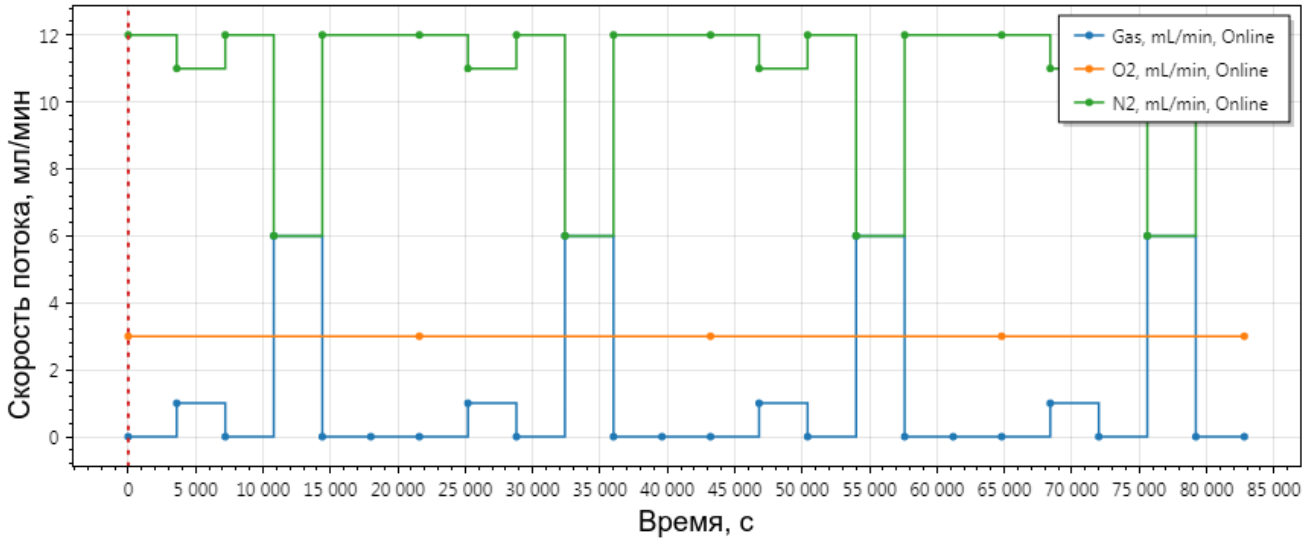


Рисунок 60: Пример "лестничной" программы для формирователя газовых потоков (2 концентрационные ступени, повторяющиеся 4 раза — при 4-х температурах).

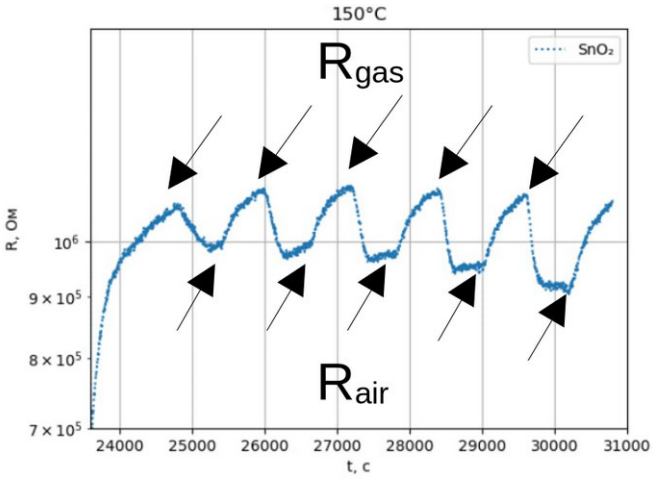


Рисунок 61. Пример зависимости сопротивления образца от времени в ходе выполнения «лестничной» программы ФГП. Высота ступенек, отнесённая к базовому сопротивлению, составляет сенсорный сигнал.

Расчёт сенсорного сигнала к газам-окислителям проводили, как и в случае сенсорных измерений на отдельной установке, описанном в разделе 3.3.3.1, согласно выражению (87). В случае газов-восстановителей, для расчёта сенсорного сигнала применяли выражение (88), благодаря чему величины сенсорного сигнала как к газам-окислителям, так и к газам-восстановителям должны иметь положительный знак (в отсутствии т. н. «инверсии» сенсорного сигнала).

$$S = \frac{R_{air}}{R_{gas}} - 1 \quad (88)$$

4. Результаты и обсуждение

4.1. Фазовый состав и параметры микроструктуры нанокристаллических оксидов

4.1.1. ZnO

Дифрактограмма порошка нанокристаллического ZnO показана на рисунке 62. Образец содержит только одну фазу, и все рефлексы соответствуют фазе вюрцита (гексагональная фаза оксида цинка). Размер области когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанный по формуле (83), составляет 15 нм. Известно, что кристаллиты оксида цинка проявляют анизотропию [99, 117] и растут в виде игл или пластин (рис. 63а) с характерной длиной ~100 нм и характерной толщиной от 10 до 20 нм. Эти иглы и пластины склонны образовывать более крупные пористые агломераты. Согласно модели БЭТ, удельная площадь поверхности образцов ZnO составляет 4 $м^2/г$.

Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) указывают на то, что анизотропные структуры нанокристаллического ZnO состоят из отдельных зерен, и разрушаются при ультразвуковой обработке, которая используется при подготовке образцов для ПЭМ (рис. 63б). Это согласуется с литературными данными по ультразвуковой обработке наночастиц ZnO [118]. Поскольку наблюдаемые с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) иглы и пластины состоят из множества слабосвязанных почти сферических зерен, такая анизотропия не должна вызывать существенных изменений электронных свойств полупроводника. Средний размер частиц, рассчитанный по данным ПЭМ (рис. 63в), составляет 25 нм (стандартное отклонение 18 нм).

Выбор температуры отжига 300 °C для ZnO был сделан намеренно, чтобы получить нанокристаллический оксид цинка, имеющий средний размер частиц и удельную площадь поверхности сравнимые с таковыми для нанокристаллических оксидов индия и олова, отожженных при 500 °C. Хорошо известно, что более высокие температуры отжига дают материал со значительно большим средним размером частиц и меньшей удельной площадью поверхности [119]. Схожие параметры микроструктуры материалов позволяют выделить различия, вызванные именно химическим составом и электронными свойствами, упрощая интерпретацию экспериментальных данных.

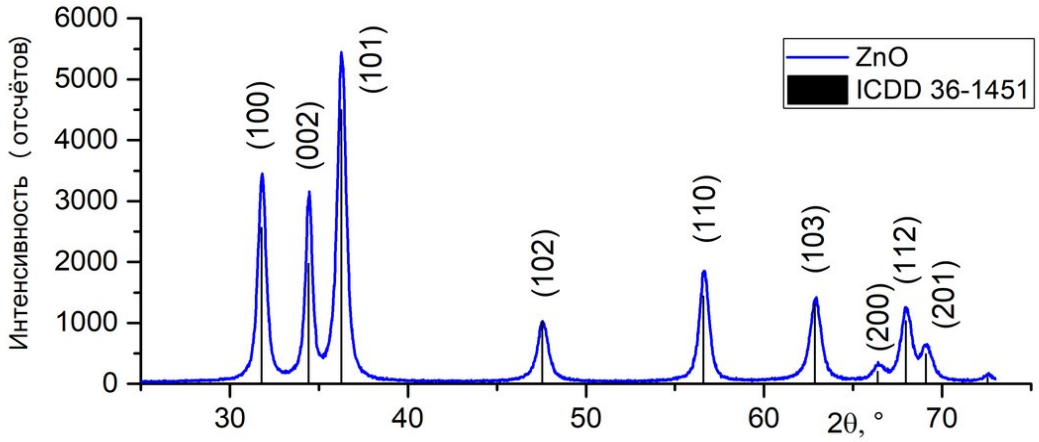
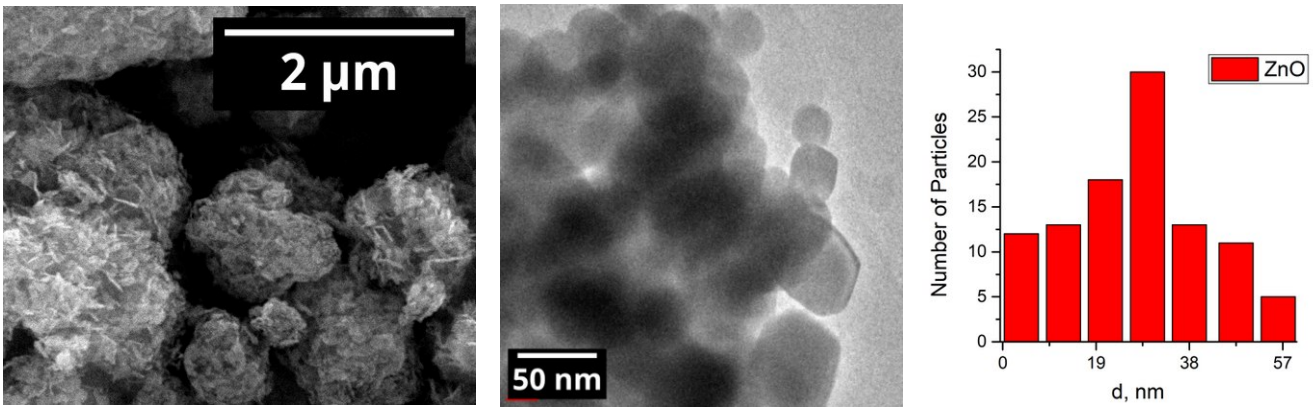


Рисунок 62: Порошковая дифрактограмма образца нанокристаллического ZnO.



(**а**) (**б**) (**в**)

Рисунок 63: (а) Изображение СЭМ нанокристаллического ZnO, (б) Изображение ПЭМ нанокристаллического ZnO, (в) распределение частиц по размерам (рассчитано по данным ПЭМ).

4.1.2. In_2O_3

Дифрактограмма нанокристаллического In_2O_3 показана на рисунке 64. Все рефлексы соответствуют кубической фазе оксида индия (биксбиит). Размер ОКР, рассчитанный по формуле (83), составляет 22 нм. Согласно модели БЭТ, удельная площадь поверхности образцов In_2O_3 составляет 10 $м^2/г$.

ПЭМ-изображения (рис. 65) свидетельствуют о том, что форма частиц оксида индия в основном близка к сферической, размер частиц лежит в диапазоне от 5 до 33 нм. Также наблюдаются редкие стержневидные структуры длиной 30-60 нм.

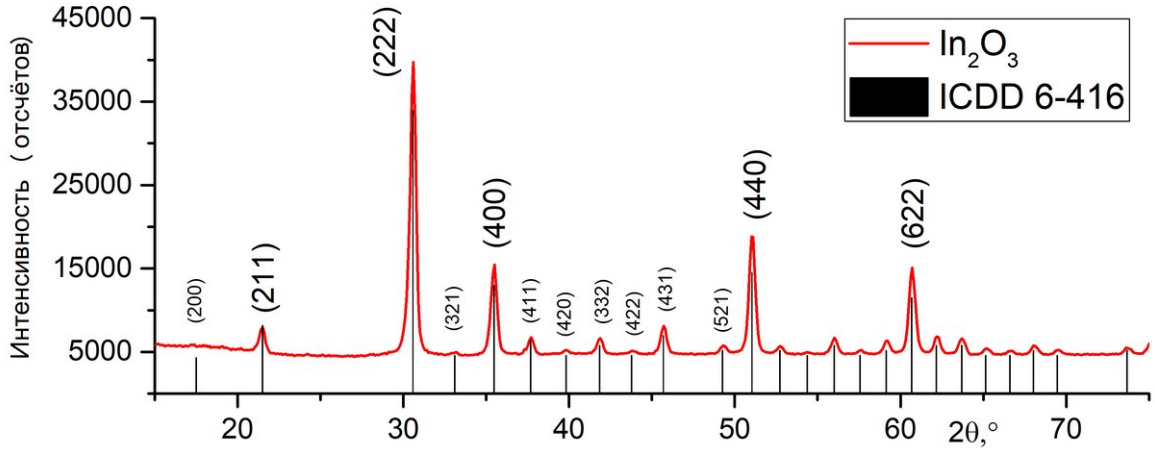
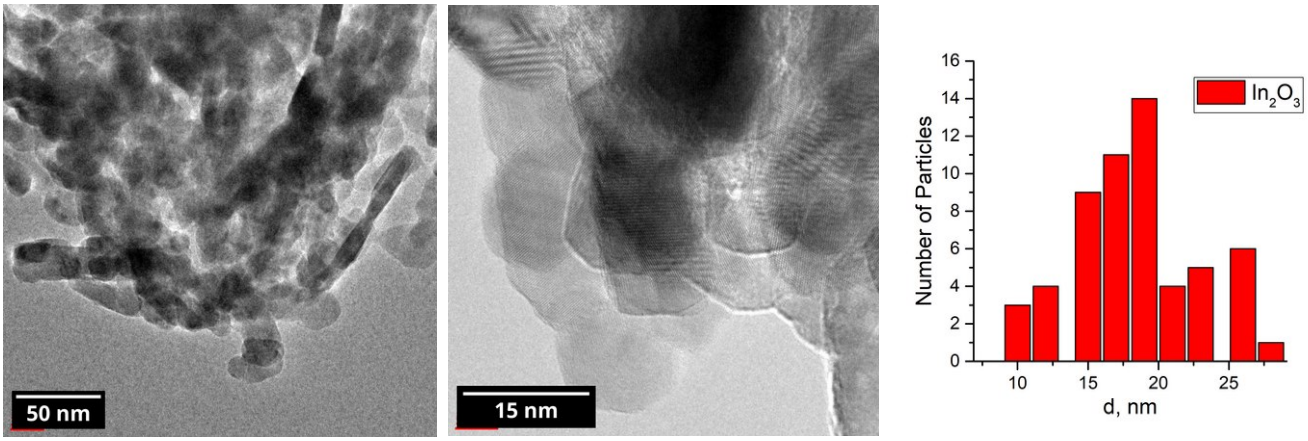


Рисунок 64: Порошковая дифрактограмма образца нанокристаллического In_2O_3.



(**а**) (**б**) (**в**)

Рисунок 65. (а-б) Изображение ПЭМ образца нанокристаллического In_2O_3, (в) распределение частиц по размерам (рассчитано по данным ПЭМ).

4.1.3. SnO_2

Дифрактограмма нанокристаллического SnO_2 показана на рисунке 66. Все рефлексы отвечают тетрагональной фазе диоксида олова (касситерит). Размер ОКР, рассчитанный по формуле (83), составляет 11 нм. Согласно модели БЭТ, удельная площадь поверхности образцов SnO_2 составляет 25 $м^2/г$.

По данным ПЭМ (рис. 67), размер частиц нанокристаллического SnO_2 варьируется от 6 до 34 нм с относительно узким распределением по размерам (стандартное отклонение 5 нм), средний размер частиц составляет 16 нм.

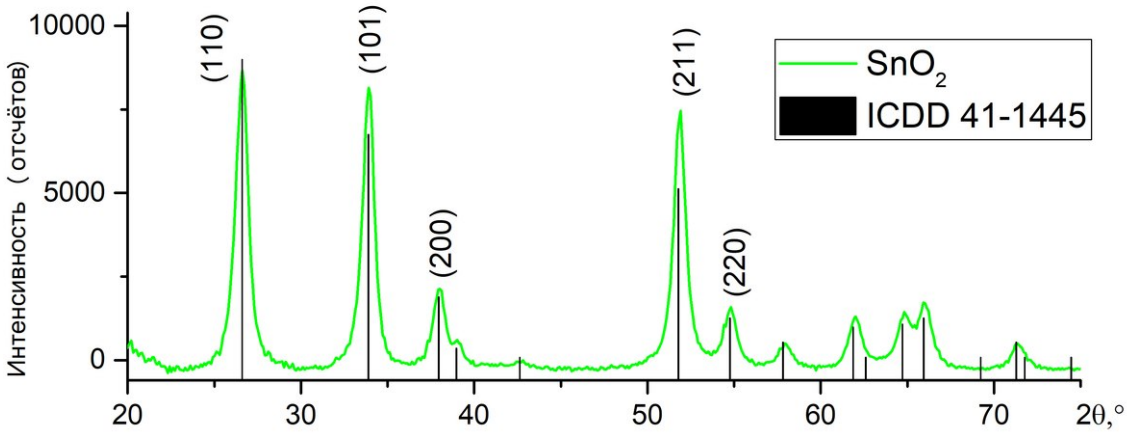
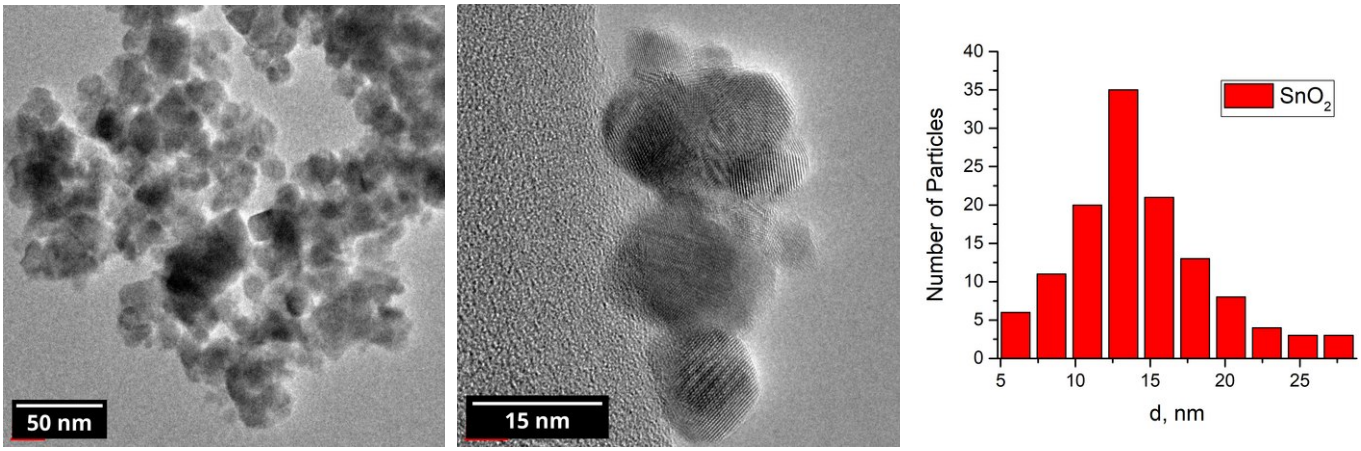


Рисунок 66: Порошковая дифрактограмма образца нанокристаллического SnO_2.



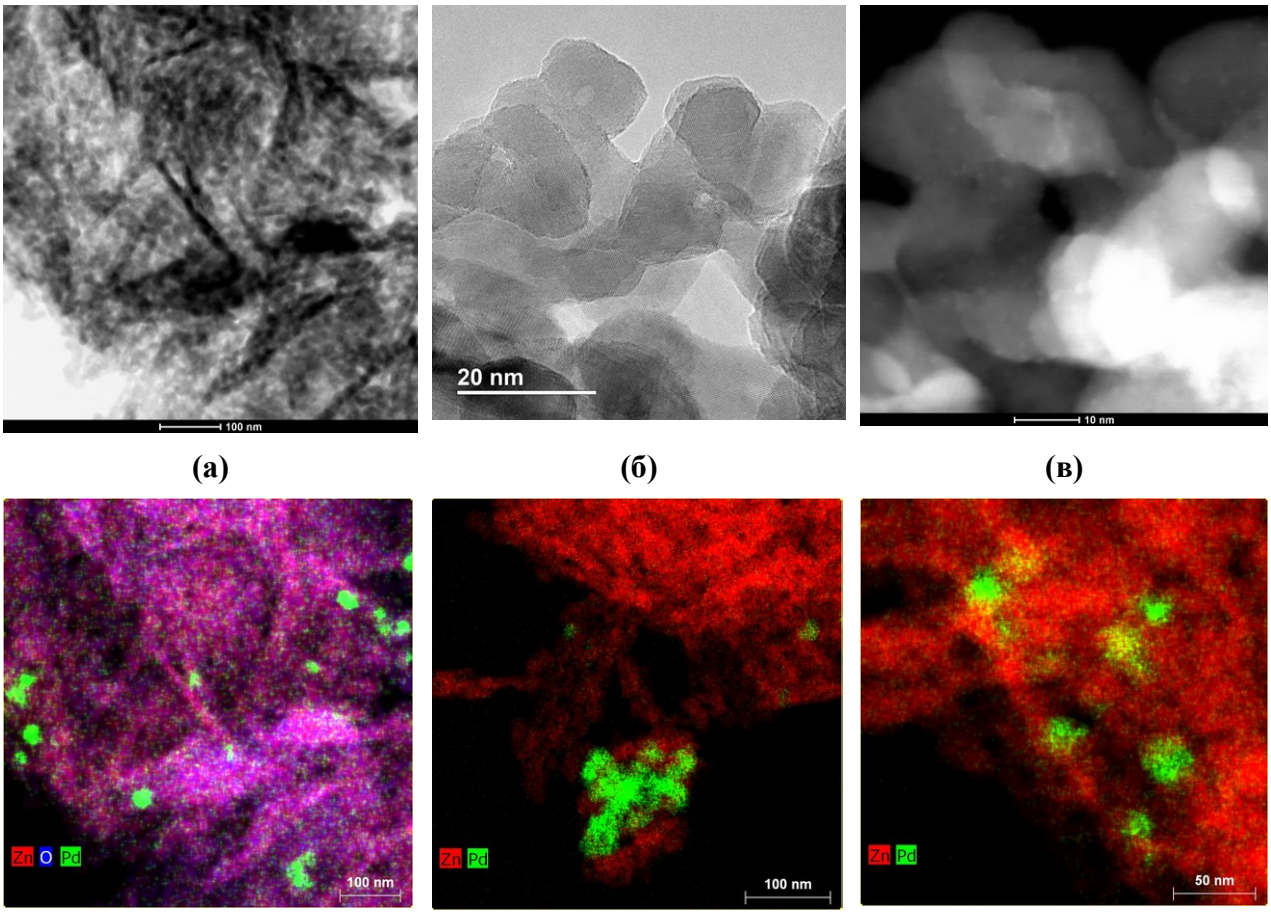
(**а**) (**б**) (**в**)

Рисунок 67: (а-б) Изображение ПЭМ образца нанокристаллического SnO_2, (в) распределение частиц по размерам (рассчитано по данным ПЭМ).

4.2. Параметры микроструктуры и распределение модификаторов в нанокомпозитах на основе нанокристаллических оксидов

На ПЭМ-изображениях нанокомпозитов на основе ZnO (рис. 68, 69) присутствуют анизотропные структуры, характерные для исходной матрицы оксида цинка. Кроме того, на ПРЭМ-изображениях в тёмном поле можно видеть слабо контрастные частицы с характерными размерами ~1 нм, расположенные на поверхности зёрен нанокристаллического оксида цинка. При помощи ЭДС-картирования было показано, что эти частицы не являются частицами модификатора. Предположительно, это частицы карбонатов цинка, образовавшиеся на этапе отжига материала для разложения органического прекурсора модификатора. На основе ЭДС-картирования были рассчитаны распределения частиц модификатора по размерам (рис. 74) в нанокомпозитах. Было установлено, что для палладия на матрице ZnO характерно равномерное по размерам (4-18 нм), тогда как для платины характерно образование множества субнанометровых кластеров (предел возможностей используемого микроскопа). При этом, концентрация платины в образце ZnO/Pt, с поправкой на погрешность метода ЭДС и

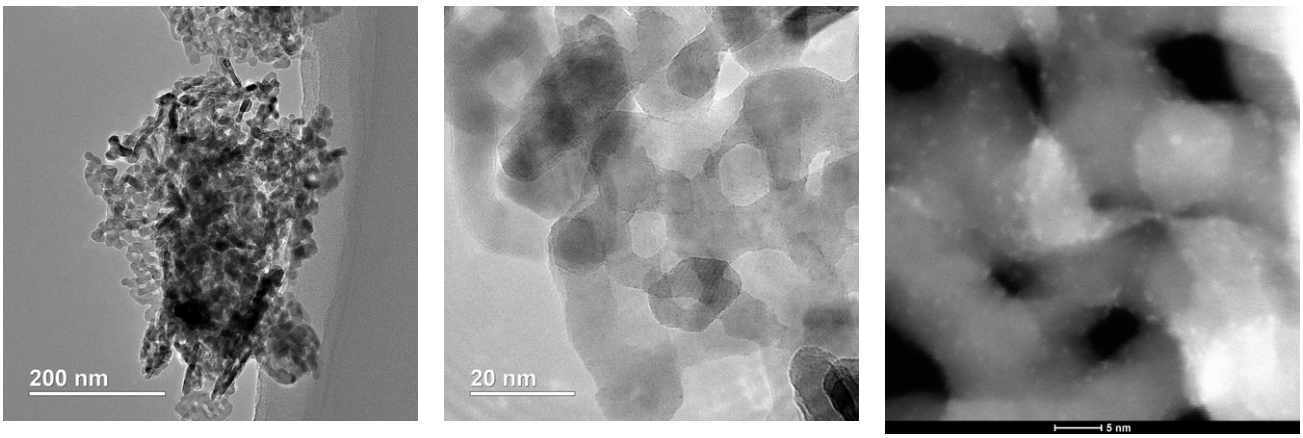
синтетические потери, совпадает с заложенной в ходе синтеза (1 масс. %), что доказывает, что наблюдаемые кластеры не являются шумом при ЭДС-картировании.



(а) **(б)** **(в)**

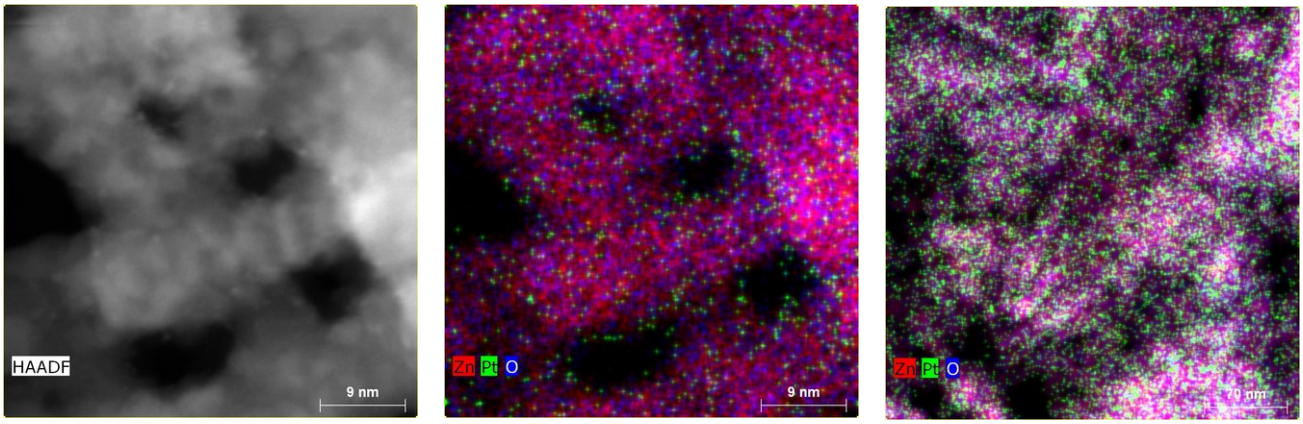
(г) **(д)** **(е)**

Рисунок 68: (а-б) ПЭМ-изображения образца ZnO/Pd; (в) ПРЭМ-изображение образца ZnO/Pd в тёмном поле (HAADF-STEM); (г-е) то же, но с ЭДС-картированием.



(а) **(б)** **(в)**

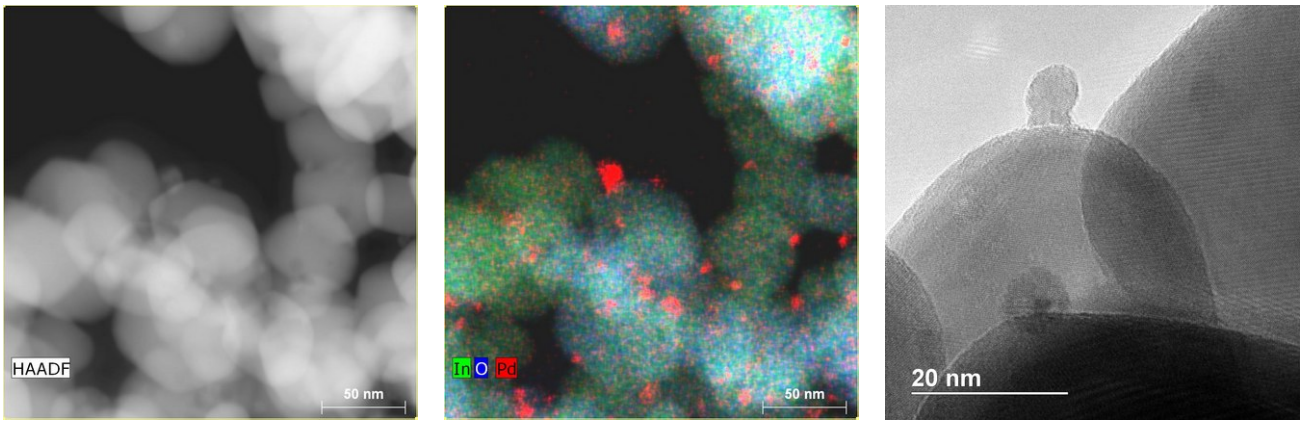
Рисунок 69: (а-б) ПЭМ-изображения образца ZnO/Pt; (в-г) ПРЭМ-изображения образца ZnO/Pt в тёмном поле (HAADF-STEM); (д-е) то же, но с ЭДС-картированием.



(г) **(д)** **(е)**

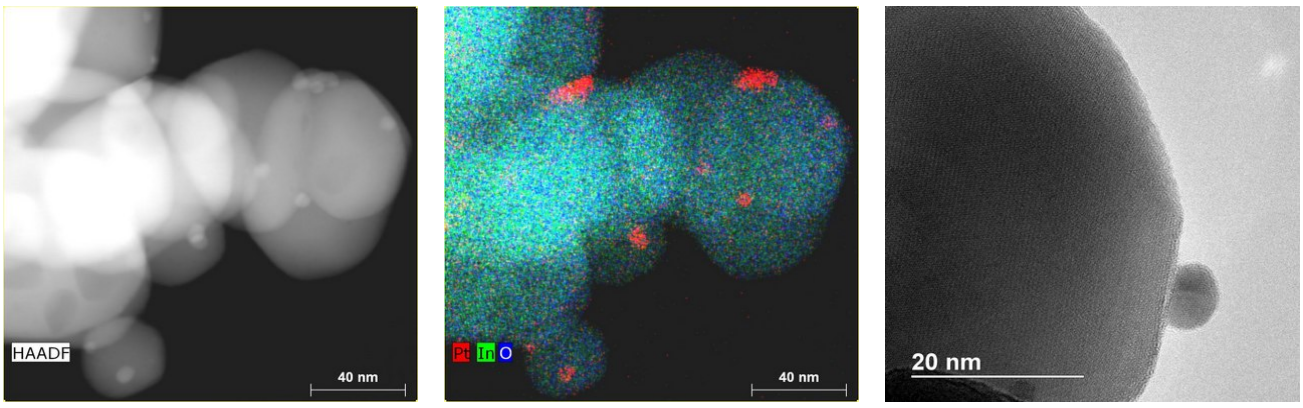
Рисунок 69 (продолжение): (а-б) ПЭМ-изображения образца ZnO/Pt; (в-г) ПРЭМ-изображения образца ZnO/Pt в тёмном поле (HAADF-STEM); (д-е) то же, но с ЭДС-картированием.

Для материалов на основе оксида индия (рис. 70, 71) распределение модификаторов схоже, частицы последних имеют средний размер 7 нм (Pd в образце In_2O_3/Pd, δ = 2,5 нм) и 6 нм (Pt в образце In2O3/Pt, δ = 2,5 нм).



(а) **(б)** **(в)**

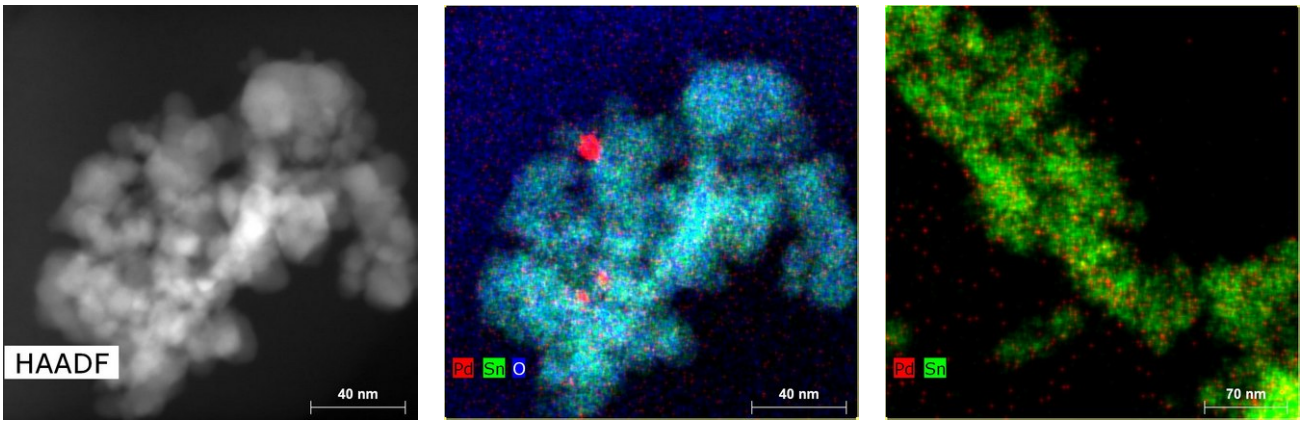
Рисунок 70: (а) ПРЭМ-изображение образца In_2O_3/Pd в тёмном поле (HAADF-STEM); (б) то же, но с ЭДС-картированием; (в) ПЭМ-изображение In_2O_3/Pd в высоком разрешении (HR-TEM).



(а) **(б)** **(в)**

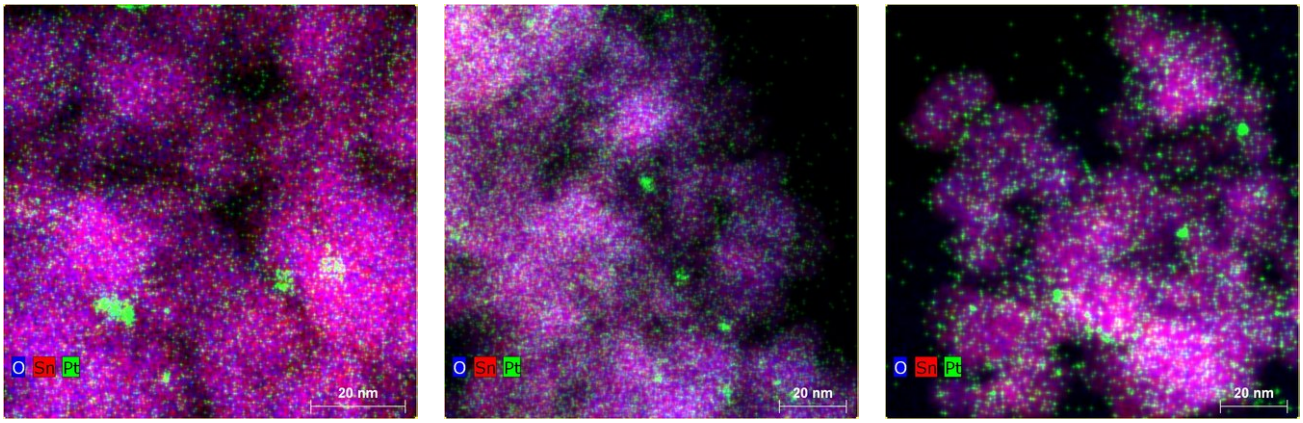
Рисунок 71: (а) ПРЭМ-изображение образца In_2O_3/Pt в тёмном поле (HAADF-STEM); (б) то же, но с ЭДС-картированием; (в) ПЭМ-изображение In_2O_3/Pt в высоком разрешении (HR-TEM).

В материалах на основе оксида олова (рис. 72, 73) модификаторы образуют частицы средним размером 6 нм (Pd в образце SnO_2/Pd, $\delta = 2$ нм, логнормальное распределение) и 3 нм (Pt в образце SnO_2/Pt, $\delta = 1{,}5$ нм, логнормальное распределение). Для обоих вышеуказанных нанокомпозитов мода распределения равна 3 нм.



(а) **(б)** **(в)**

Рисунок 72: (а) ПРЭМ-изображение образца SnO_2/Pd в тёмном поле (HAADF-STEM); (б-в) то же, но с ЭДС-картированием.



(а) **(б)** **(в)**

Рисунок 73: (а-в) ПРЭМ-изображения образца SnO_2/Pt в тёмном поле (HAADF-STEM) с ЭДС-картированием.

На ПРЭМ-изображениях нанокомпозитов на основе оксидов индия и олова отсутствуют частицы, которые соответствовали бы продуктам неполного разложения или удаления прекурсоров модификаторов.

В заключение данного раздела отметим, что в выбранных условиях синтеза для платины наблюдается тенденция к образованию частиц меньшего размера, чем для палладия, наиболее выражен этот эффект на матрице оксида цинка. Для всех нанокомпозитов средний размер частиц модификаторов строго меньше среднего размера зёрен оксидной матрицы, и частицы модификатора располагаются на поверхности зёрен последней. Наиболее вероятная схема

формирования пространственной сетки межзёренных контактов, участвующих в проведении электрического тока, соответствует рисунку 38а.

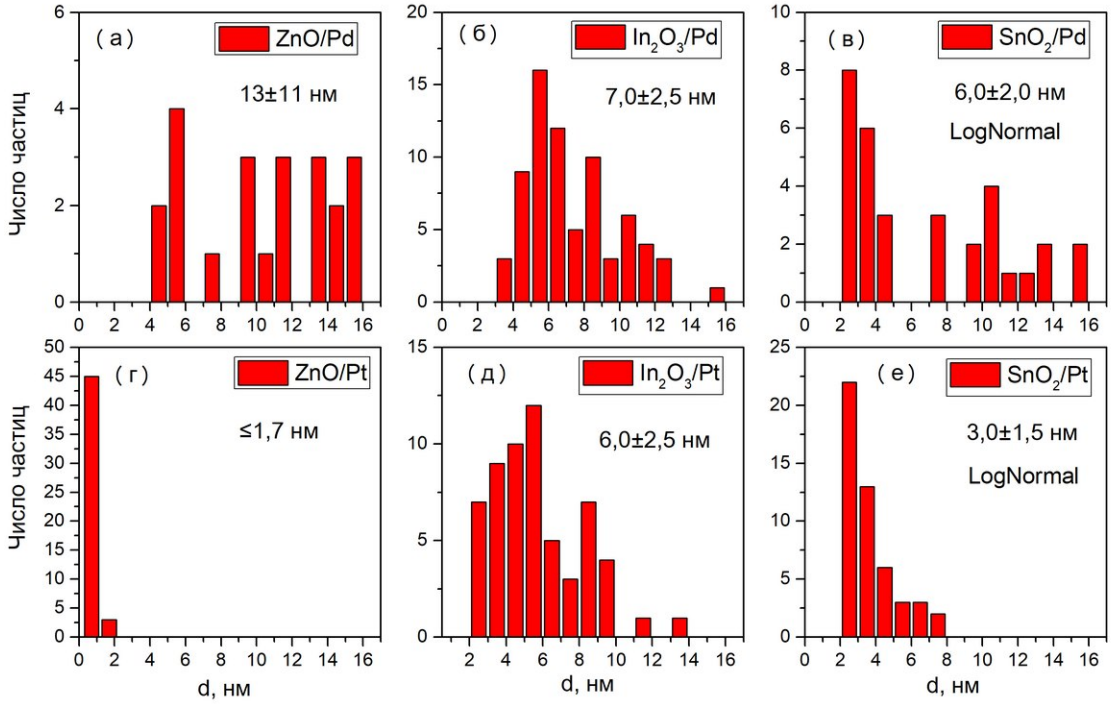


Рисунок 74: (а-е) Распределение частиц модификаторов по размерам на поверхности исследуемых нанокомпозитов (по данным ПРЭМ).

4.3. Хемосорбция кислорода на поверхности материалов

Классическим методом исследования состава поверхности материалов является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Однако, деконволюция области O1s РФЭ спектров высокого разрешения является сложной и неоднозначной задачей [120]. Учитывая состав материалов, можно ожидать наличие на их поверхности широкого спектра различных форм кислорода, таких как: кислород в составе гидроксильных групп; хемосорбированный кислород; кислород в составе адсорбированной воды, карбонатов и посторонних органических соединений [120, 121, 122, 123, 124]. Следует отметить, что включение кислородных вакансий в вышеуказанный список является распространённым заблуждением [120, 122, 125]. Полярность поверхностей может еще больше усложнить количественные измерения, но использование высокоэнергетических фотонов подавляет этот эффект [126].

Фиксируя значения полуширины пиков во время деконволюции, можно выделить в области O1s три компоненты (рис. 75), которые относят к: решеточному кислороду (529,7–530,8 эВ), сильно связанным формам поверхностного кислорода (531,1–531,8 эВ, обозначенным O_T) и слабо связанным формам поверхностного кислорода (533,1–533,4 эВ, обозначенным O_W). К

сильно связанным формам поверхностного кислорода относятся гидроксильные группы, хемосорбированный кислород и поверхностные карбонат-анионы, в то время как слабо связанные формы поверхностного кислорода в основном представлены адсорбированной водой и органическими загрязнителями. Незначительные различия в измеренной энергии связи решёточного кислорода (и, соответственно, обеих форм поверхностного кислорода) для материалов на основе одного и того же оксида могут быть вызваны накоплением поверхностного заряда вследствие несовершенства нейтрализатора спектрометра.

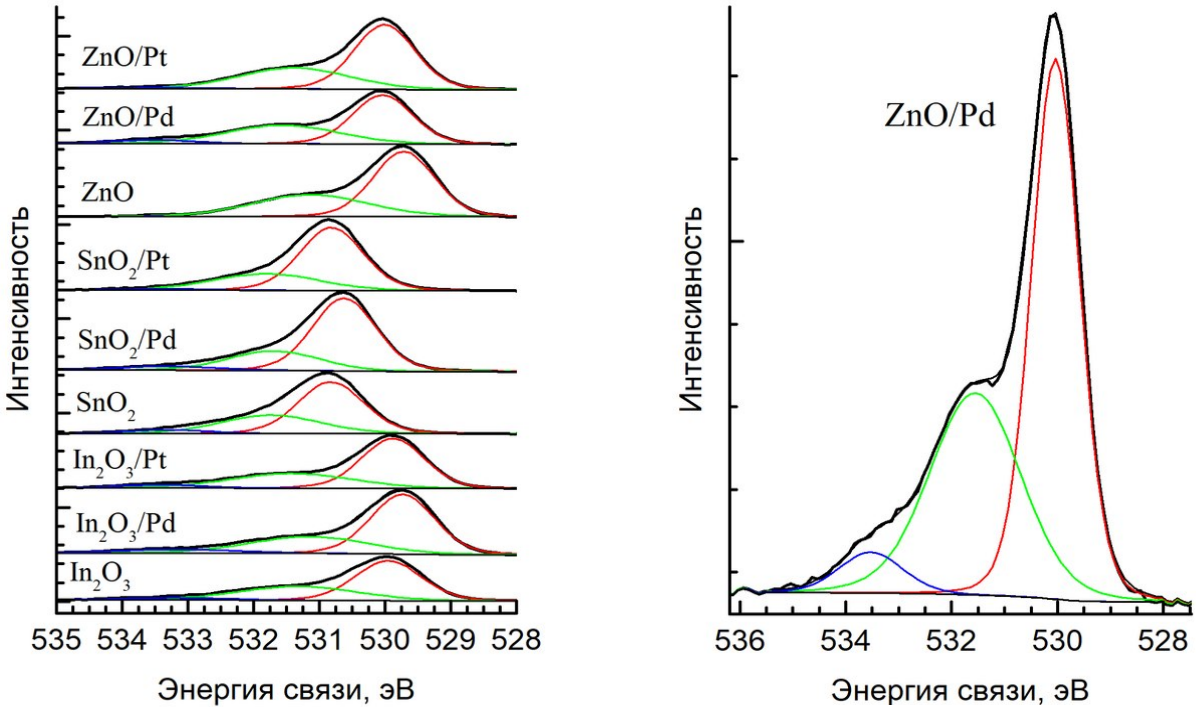


*Рисунок 75. Линии O1s в РФЭС спектрах высокого разрешения образцов синтезированных материалов **(а)**; увеличенный график для образца ZnO/Pd, иллюстрирующий три удовлетворительно разрешённые компоненты, соответствующих трём формам кислорода **(б)**.*

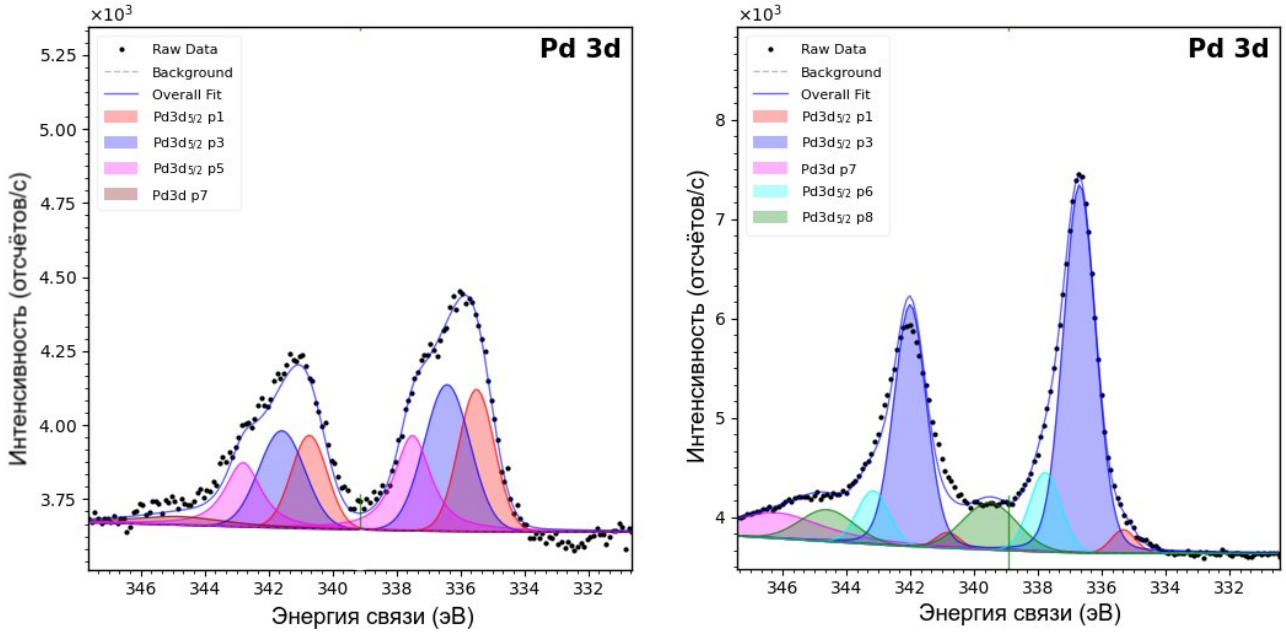
Результаты деконволюции представлены в таблице 8. Несмотря на то, что общей тенденции выделить не удаётся, можно отметить некоторые особенности. Во-первых, введение палладия в SnO_2 вызывает перераспределение поверхностных кислородных соединений со снижением концентрации O_T. Во-вторых, концентрация слабо связанных поверхностных форм кислорода на поверхности немодифицированного ZnO в 10 раз меньше средней по всей серии образцов, и увеличивается после модифицирования ZnO палладием или платиной. Из чего следует, что модифицирование ZnO методом пропитки приводит к росту содержания адсорбированной воды или адсорбированных органических продуктов частичного окисления лигандов в ходе разложения ацетилацетонатов платины и палладия на поверхности оксидной матрицы.

Таблица 8. Расчётные доли поверхностных форм кислорода (ат. % относительно суммарной концентрации всех поверхностных форм кислорода, наблюдаемых в O1s РФЭС спектре).

Материал	O_W, ат.%	O_T, ат.%	O_T+O_W, ат.%
ZnO	0.4	38	39
ZnO/Pd	5.5	39	45
ZnO/Pt	1.8	36	38
In_2O_3	5.5	36	42
In_2O_3/Pd	6.9	32	39
In_2O_3/Pt	5.4	34	40
SnO_2	5.8	33	39
SnO_2/Pd	5.7	26	32
SnO_2/Pt	2.2	30	32

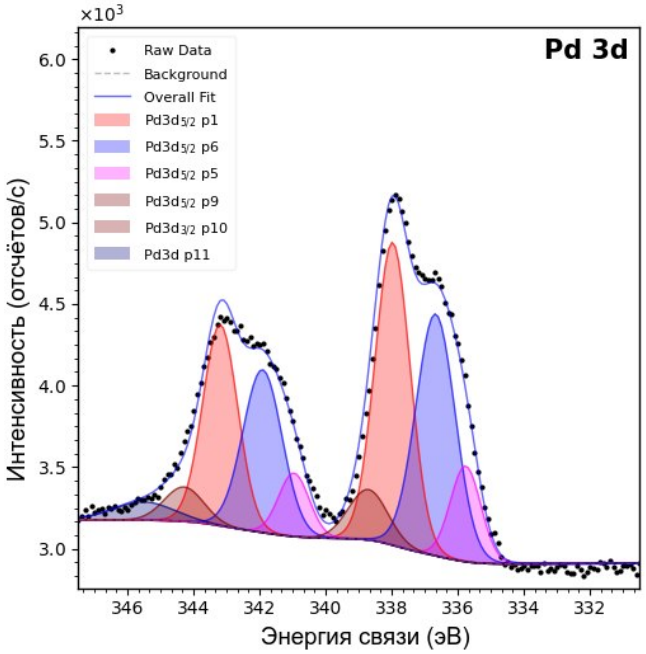
4.4. Зарядовые состояния модификаторов в нанокомпозитах на основе нанокристаллических оксидов

Интерпретация линии Pd3d РФЭС спектров высокого разрешения (рис. 76) значительно более однозначная, чем линии O1s, хотя и не лишена особенностей. В этой области можно выделить три компоненты. Компоненты с меньшей энергией связи (335,3 – 335,8 эВ, 336,4 – 336,8 эВ) соответствуют металлическому палладию (Pd^0) и его нативному оксиду (PdO) [127, 128]. Третья компонента (337.7 – 338.0 эВ) демонстрирует большой химический сдвиг и может быть отнесена к ионным соединениям, содержащим Pd^{2+}, или соединениям, содержащим палладий в высокой степени окисления (PdO_2 или Pd^{4+}) [129, 130, 131].



(а) **(б)**

Рисунок 76. Линии Pd3d в РФЭС спектрах высокого разрешения образцов нанокомпозитов: ***(а)*** *ZnO/Pd, компонента p1 соответствует Pt^0, p3 - PdO, p5 – Pd^{2+}/Pd (IV), p7 – сателлит;* ***(б)*** *In_2O_3/Pd, компонента p1 соответствует Pt^0, p3 - PdO, p6 – Pd (IV), p7 и p8 – сателлиты;*



(в)

Рисунок 76 (продолжение). Линии Pd3d в РФЭС спектрах высокого разрешения нанокомпозитов:
(в) *SnO_2/Pd, компонента p1 соответствует Pd^{2+}/Pd (IV), p5 - Pt^0, p6 – PdO, p9-p11 – сателлиты.*

В таблице 9 представлено отнесение компонент линии Pd3d РФЭС спектров высокого разрешения для нанокомпозитов, модифицированных палладием и относительное содержание соответствующих форм палладия на поверхности исследуемых материалов. Компонента, соответствующая состоянию Pd^0, имеет сложную форму, т. к. включает в себя сателлиты (≥339 эВ) и плазмонный пик (≥346 эВ) с более высокой энергией связи [132]. Присутствие сателлитов характерно для частично окисленных систем, содержащих Pd, однако обычно они наблюдаются для компоненты Pd^{2+} [133]. Наибольшее содержание палладия в высоких степенях окисления характерно для композита на основе SnO_2. На поверхности In_2O_3 палладий находится преимущественно в виде PdO. Наибольшее содержание Pd^0 наблюдается на поверхности ZnO, хотя вместе с тем на его поверхности присутствует бóльшая доля палладия в высокой степени окисления, чем в композите на основе In_2O_3.

Таблица 9. Расчётные концентрации форм Pd, наблюдаемых в линии Pd3d РФЭС спектра.

Энергия связи, эВ	**Отнесение**	**Содержание, ат.%**		
		ZnO/Pd	**In_2O_3/Pd**	**SnO_2/Pd**
335,3 – 335,8	Pd^0	31	4	12
336,4 – 336,8	PdO	40	80	43
337,7 – 338,0	Ионный Pd^{2+}/ более высокая CO	29	16	45

Для определения степеней окисления платины в исследуемых материалах необходимо использовать линию Pt4d (рис. 77) вместо обычно используемой линии Pt4f, т. к. последняя перекрывается со следующими линиями: Zn3p, In4p и Sn4p. Компоненты, соответствующие состояниям Pt (II) и Pt (IV) в линии Pt4d РФЭС спектров высокого разрешения In_2O_3/Pt и SnO_2/Pt, разрешены плохо. В то же время, в спектре образца ZnO/Pt хорошо видна компонента с энергией связи 324,6 эВ, интерпретация которой затруднена, т. к. в литературе соединения платины или цинка, имеющие подобный РФЭ спектр в диапазоне энергии связи 320-330 эВ, не описаны. В обзорных спектрах образцов ZnO и ZnO/Pd также были обнаружены слабоинтенсивные линии соответствующие энергии связи 320-327 эВ, на основе чего было выдвинуто предположение, что данная линия не относится к платине и может быть исключена из дальнейшего рассмотрения. В таблице 10 представлены расчётные доли Pt^0, Pt (II) и Pt (IV) на поверхности нанокомпозитов. Можно видеть, что для платины наблюдается схожая с таковой для палладия тенденция: в нанокомпозитах на основе In_2O_3 платина частично окисляется до Pt (II), а для материалов на основе ZnO характерна наибольшая доля Pt^0. Наибольшая доля Pt (IV) наблюдается в материалах на основе SnO_2.

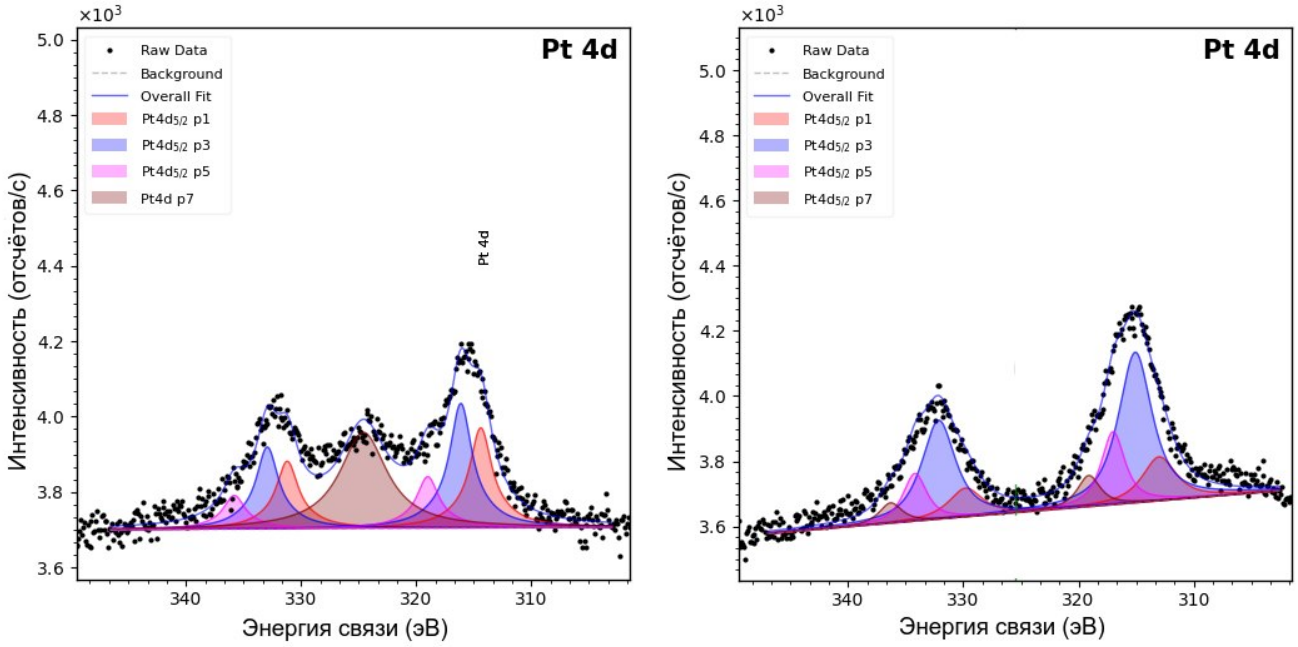
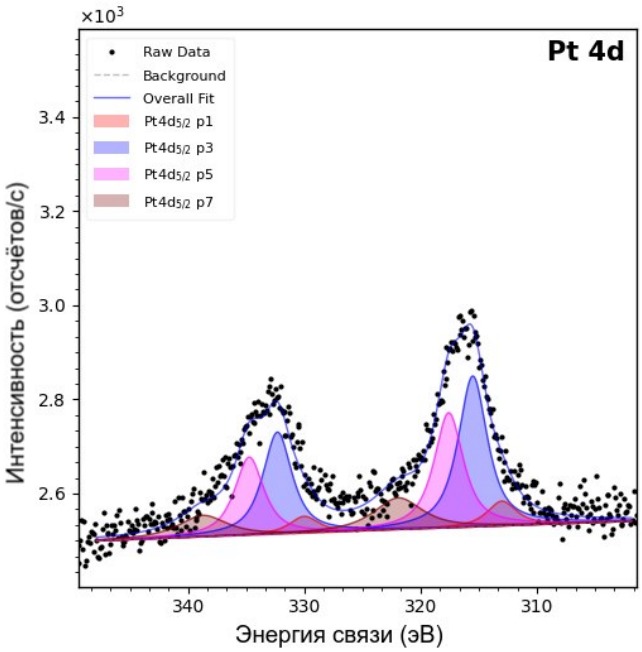


Рисунок 77. Линии Pt4d в РФЭС спектрах высокого разрешения образцов нанокомпозитов: ***(а)*** *ZnO/Pt, компонента p1 соответствует Pt^0, p3 - Pt (II), p5 - Pt (IV), p7 – неизвестной компоненте с энергией связи 320-327 эВ;* ***(б)*** *In_2O_3/Pt, компонента p1 соответствует Pt^0, p3 - Pt (II), p5 - Pt (IV), p7 – сателлиты;*



(в)

Рисунок 77 (продолжение). Линии Pt4d в РФЭС спектрах высокого разрешения образцов нанокомпозитов: ***(в)*** *SnO_2/Pt, компонента p1 соответствует Pt^0, p3 - Pt (II), p5 - Pt (IV), p7 – сателлиты.*

Таблица 10. Расчётные концентрации форм Pt, наблюдаемых в линии Pt4d РФЭС спектра.

Энергия связи, эВ	**Отнесение**	**Содержание, ат.%**		
		ZnO/Pt	**In_2O_3/Pt**	**SnO_2/Pt**
313,0 – 314,4	Pt^0	36	18	16
315,0 – 316,1	Pt (II)	45	61	45
317,0 – 319,0	Pt (IV)	19	21	40

Наибольшее содержание Pt^0 и Pd^0 в нанокомпозитах на основе ZnO, как и превалирующая доля PdO и Pt (II) в нанокомпозитах на основе In_2O_3, коррелируют с положением уровня Ферми полупроводниковых оксидов. При хемосорбции кислорода поверхность наночастиц модификатора приобретает отрицательный заряд, что компенсируется положительным зарядом их ядра, и, как следствие — вызывает понижение уровня Ферми и увеличение работы выхода [134]. Согласно величинам работы выхода электрона, приведённым на рисунке 24, уровень Ферми Pd и Pt лежит ниже такового для всех трёх исследуемых оксидов, что означает, что при образовании контакта матрица-модификатор происходит диффузия электронов в металл. Этот процесс частично компенсирует положительный заряд ядра наночастицы модификатора и вновь приводит к повышению уровня Ферми. Таким образом, образование контакта металл-полупроводник увеличивает долю восстановленной формы металла-модификатора, наблюдаемую в РФЭ спектрах. Работа выхода электрона из In_2O_3

(4,55 эВ) и SnO_2 (4,8 эВ) превышает работу выхода электрона из ZnO (4,4 эВ, рис. 24), т. е. разность положений уровней Ферми металла-модификатора и оксидной матрицы нанокомпозита наибольшая именно в случае ZnO, благодаря чему наблюдается наибольшее содержание Pt^0 и Pd^0 в нанокомпозитах на основе ZnO. Бóльшая доля Pt^0, чем Pd^0, наблюдаемая во всех нанокомпозитах, согласуется с тем, что величина работы выхода электрона для платины (5,65 эВ) больше, чем для палладия (5,4 эВ, рис. 24). В образование Pd и Pt в степенях окисления, превышающих +2, по-видимому, вносит вклад стабилизация матрицей диоксида олова (подробнее в разделе 4.5.1).

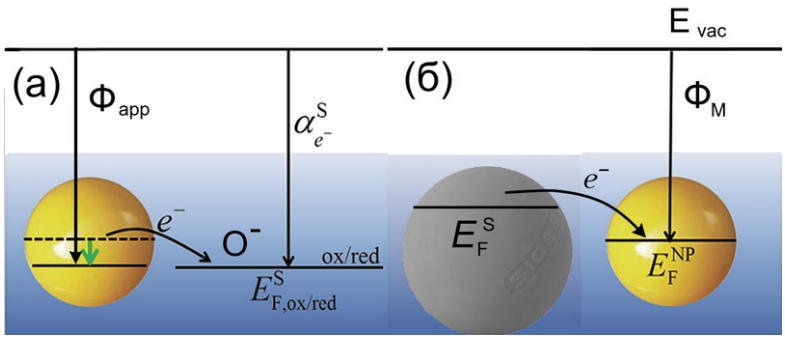


Рисунок 78. Установление термодинамического равновесия при хемосорбции кислорода на поверхности модификатора (а) при образовании контактов матрица-модификатор (б). E_F^S — положение уровня Ферми полупроводника-матрицы; E_F^{NP} — положение уровня Ферми наночастицы металла-модификатора; $Ф_M$ — работа выхода электрона из металла-модификатора; $Ф_{app}$ — наблюдаемая работа выхода электрона из наночастицы металла-модификатора при хемосорбции кислорода на её поверхности; E_{vac} — уровень вакуума. На основе [134].

4.5. Электронная структура материалов

4.5.1. Спектры оптического поглощения

Электронная структура материалов была исследована методом оптической спектроскопии диффузного отражения в диапазоне длин волн 250-800 нм, соответствующие спектры приведены на рисунках 79-81. Поскольку так как речь идёт о веществах в нанокристаллическом состоянии, полученных определённым методом синтеза с определёнными набором параметров, не совпадающим в точности с используемыми в литературе, обосновано рассуждать об их электронной структуре и электрофизических свойствах можно только имея экспериментальные данные для синтезированных образцов.

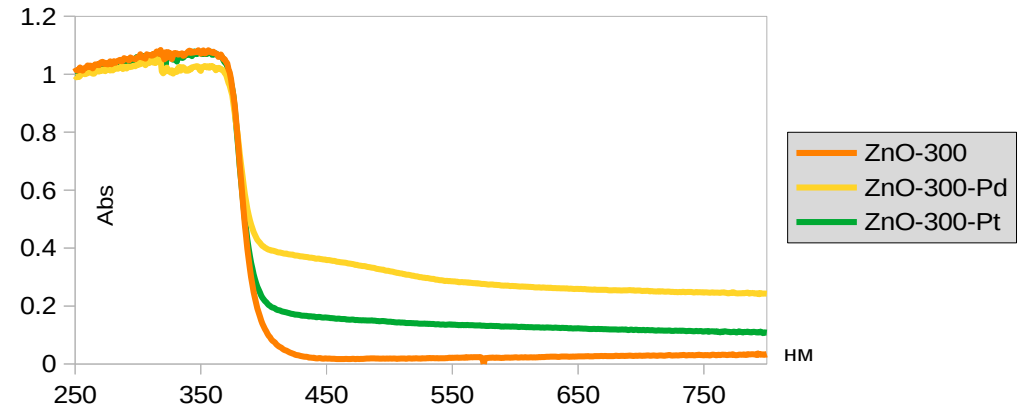


Рисунок 79. Спектры оптического поглощения образцов на основе ZnO, зарегистрированные методом диффузного отражения.

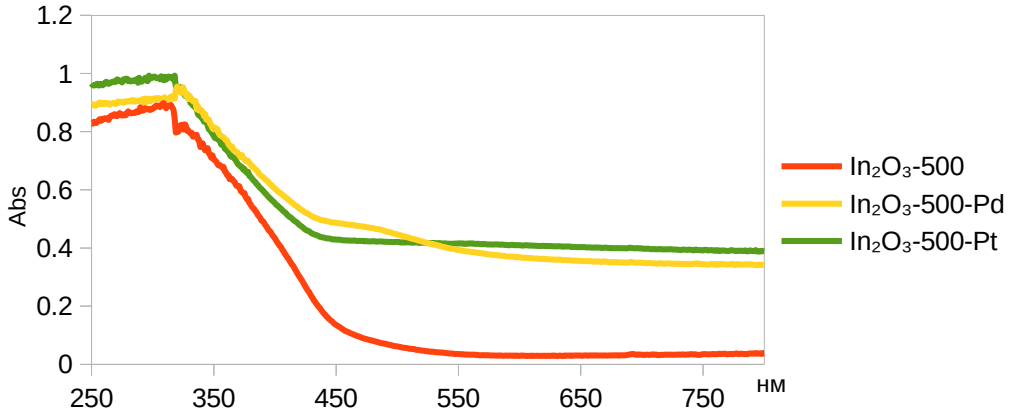


Рисунок 80. Спектры оптического поглощения образцов на основе In_2O_3, зарегистрированные методом диффузного отражения.

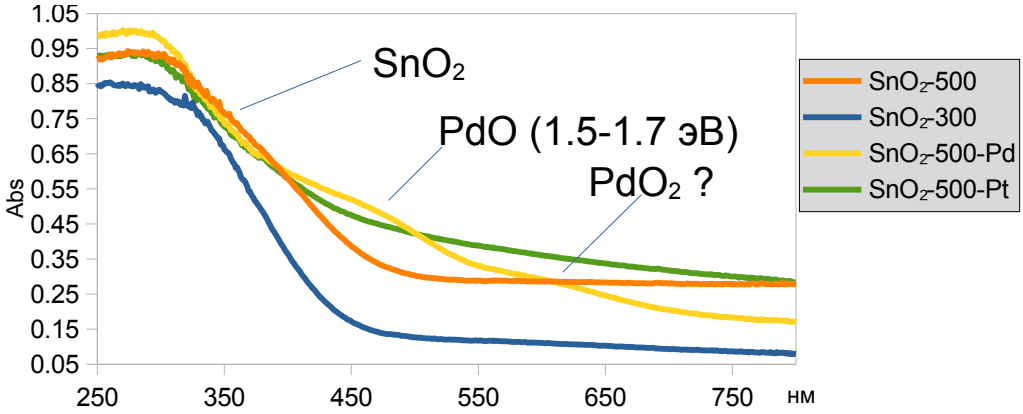
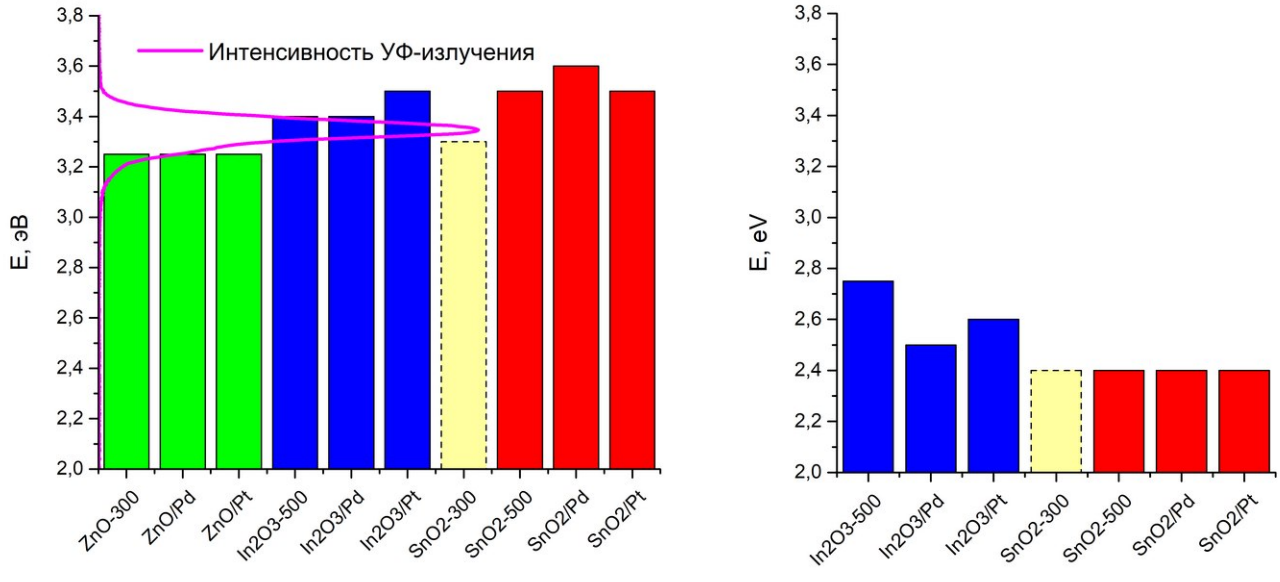


Рисунок 81. Спектры оптического поглощения образцов на основе SnO_2, зарегистрированные методом диффузного отражения. Стрелками обозначены положения полос поглощения, относимых к поглощению полупроводниковой матрицы SnO_2 и частично окисленным частицам Pd, на поверхности материала в образце SnO_2/Pd.

Спектры поглощения нанокомпозитов, модифицированных палладием, содержат дополнительную полосу поглощения около 450-480 нм, относимую к поглощению частично окисленных частиц Pd/PdO. PdO является полупроводником *p*-типа с оптической шириной запрещённой зоны, по различным данным, от 1,5 до 2,6 эВ [135]. В случае нанокомпозита SnO_2/Pd наблюдается ещё одна низкоэнергетическая полоса поглощения около 600 нм, описание которой в литературе не встречается. Предположительно, эта полоса поглощения соответствует

PdO_2, стабилизированному на поверхности матрицы оксида олова, что теоретически является возможным, ввиду близости ионных радиусов ($r(Pd^{4+}) = 0{,}615$ Å, $r(Sn^{4+}) = 0{,}69$ Å) [136] и структуры (тип рутила) [137, 138]. Приведённые рассуждения согласуются с данными РФЭС (раздел 4.4). Для SnO_2, модифицированного платиной, тоже наблюдается дополнительное поглощение в области длин волн 450-600 нм, но выделить отдельную полосу поглощения не представляется возможным. Это дополнительное поглощение, как и в случае палладия, вызвано наличием частично окисленный платины на поверхности материала (E_g PtO_2 1,2-1,5 эВ) [139, 140].

На основе спектров диффузного отражения методом Таука была рассчитана оптическая ширина запрещённой зоны (прямой разрешённый переход, рис. 82а), а также оценена фундаментальная ширина запрещённой зоны (прямой запрещённый переход, рис. 82б). Полученные значения хорошо согласуются с литературными данными. На гистограмму на рисунке 82а нанесён спектр излучения используемых в работе УФ-светодиодов. Сопоставление последнего с оптической шириной запрещённой зоны материалов позволяет сделать вывод, что поглощение используемого УФ-излучения материалами на основе ZnO должно происходить с возбуждением электронных переходов зона-зона, в то время как поглощение материалами на основе SnO_2 и, в меньше степени, In_2O_3, должно происходить с участием дефектных или экситонных уровней.



(а) **(б)**

Рисунок 82. (а) Сопоставление оптической ширины запрещённой зоны исследуемых материалов, определённой методом Таука (прямой разрешённый переход); (б) фундаментальная ширина запрещённой зоны, оцененная методом Таука (прямой, запрещённый переход).

Интересно, что снижение температуры отжига SnO_2 (образец SnO_2-300) вызывает значительное уменьшение оптической ширины запрещённой зоны, что является следствием нанокристаллического состояния, в котором, за счёт искажения симметрии системы, могут не выполняться спектроскопические правила отбора. Кристалличность, достигаемая при отжиге SnO_2 при 500°C, оказывается достаточной для того, чтобы правила отбора выполнялись.

4.5.2. Спектры фотопроводимости материалов

Известно, что релаксация неравновесных носителей заряда в нанокристаллических оксидах при комнатной температуре может занимать многие часы или даже дни. Получаемый спектр представляет собой свёртку истинного спектра фотопроводимости с функцией, отражающей кинетику установления равновесия генерации-рекомбинации носителей заряда и функцией развёртки. Поэтому спектры фотопроводимости оксидных матриц регистрировали при трёх скоростях развёртки: 10 нм/мин (25 мин/спектр), 0,25 нм/мин (17 ч/спектр) и 0,15 нм/мин (28 ч/спектр). Как и ожидалось, положение максимума фотопроводимости сдвигается влево при увеличении скорости развёртки. Принимая значение, полученное при скорости развёртки 0,15 нм/мин, за истинное, было установлено, что сдвиг положения максимума фотопроводимости при скорости развёртки 10 нм/мин составляет до 10 нм, а при скорости развёртки 0,25 нм/мин — до 1 нм. Таким образом, сдвиг края и максимума спектров фотопроводимости, приведённых на рисунке 83, должен составлять не более 2 нм, что является удовлетворительной точностью регистрации спектра для целей данной работы. Различия, наблюдаемые между спектрами фотопроводимости нанокристаллических ZnO и SnO_2 в диапазоне от 270 нм до максимума фотопроводимости, объясняются тем, что первым (после подготовки образца отжигом в сухом воздухе) регистрировали спектр со скоростью развёртки 0,15 нм/мин, и лишь после этого возвращали монохроматор в начальное положение (480 нм), ожидали релаксации фотопроводимости и регистрировали спектр со скоростью развёртки 0,25 нм/мин. Время релаксации фотопроводимости, создаваемой носителями, возбуждёнными излучением с длиной волны менее 340 нм для ZnO и 300 нм для SnO_2 при комнатной температуре много больше 24-х часов, вследствие чего, к моменту регистрации коротковолновой области второго спектра фотопроводимости, неравновесные носители, возбужденные излучением этого спектрального диапазона всё ещё находились в возбуждённом состоянии, и роста проводимости в этом спектральном диапазоне не наблюдалось (по сравнению с первым спектром). Можно было бы избежать этой ситуации при помощи повторного отжига образцов перед регистрацией второго спектра, но т. к. целью регистрации спектра с увеличенной скоростью развёртки была лишь валидация методики в части

определения положения края и максимума спектра фотопроводимости, а также регистрации фотопроводимости вблизи длины волны используемого УФ-излучения (330-390 нм), то это было нецелесообразно.

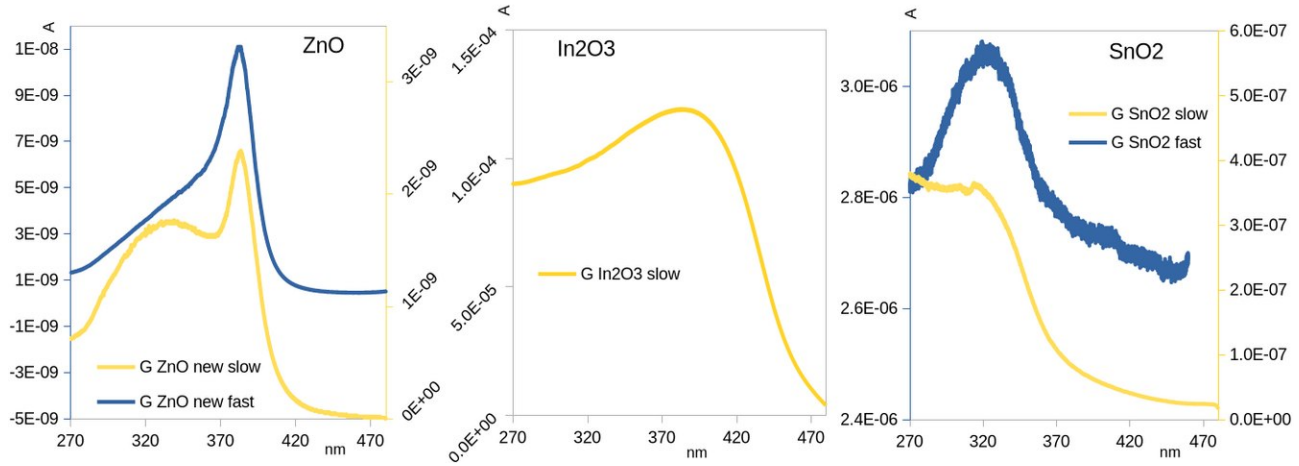


Рисунок 83. Спектры фотопроводимости исследуемых нанокристаллических оксидов. «Slow» означает скорость развёртки 0,15 нм/мин, «Fast» — скорость развёртки 0,25 нм/мин.

Спектр фотопроводимости синтезированного нанокристаллического SnO_2 отличается от приведённого в работе [13]. Сопоставив спектры фотопроводимости и оптического поглощения нанокристаллических оксидов (рис. 84), можно видеть, что оптическое поглощение используемого УФ-излучения (максимум распределения — 370 нм, диапазон 330-390 нм, раздел 3.3) составляет не менее 0,6 (~75 %) для всех трёх оксидов, но лежит в области максимума фотопроводимости только для In_2O_3 и рядом с таковым для ZnO (но, тем не менее, левее края спектра фотопроводимости). В случае же SnO_2, при длине волны 370 нм фотопроводимость составляет лишь 25 % от максимальной, т. к. максимум распределения используемого УФ-излучения расположен правее края спектра фотопроводимости.

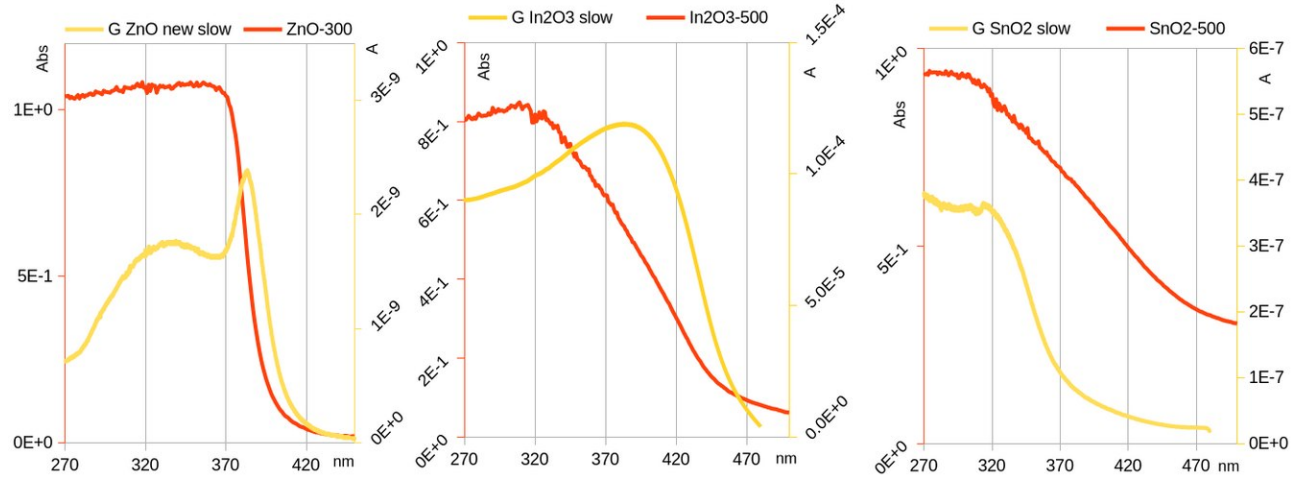


Рисунок 84. Сопоставление спектров фотопроводимости исследуемых нанокристаллических оксидов (скорость развёртки 0,15 нм/мин) с их спектрами оптического поглощения.

Это свидетельствует о том, что существенная часть используемого УФ-излучения поглощается материалами на основе оксида олова, как было предположено в разделе 4.5.1, с формированием экситонов, являющихся нейтральными квазичастицами и не дающими вклада в проводимость до диссоциации на термических флуктуациях; или с возбуждением локализованных дефектных состояний, тоже не дающих вклада в проводимость. В составе экситона, если предположить, что время жизни последнего достаточно велико при данной температуре, неравновесный электрон может беспрепятственно достичь поверхности полупроводника, насыщенной анионными адсорбатами, т. к. образующееся из-за заряда поверхности электрическое поле не оказывает действия на нейтральную квазичастицу. В этом случае, при диссоциации экситона неравновесная дырка может рекомбинировать с электроном, локализованном на поверхностном уровне адсорбата, приводя к десорбции последнего.

4.6. Электрофизические свойства материалов

Так как реакционная способность материалов рассматривается в связи с их сенсорными свойствами, необходимо получить представление о таких электрофизических параметрах материалов, как доминирующий механизм транспорта носителей заряда. Электрические свойства исследуемых материалов в атмосфере как синтетического воздуха, так и газов-аналитов, изучались с использованием установки для *operando* масс-спектрометрии.

4.6.1. В сухом воздухе

Были получены зависимости *Log(G)* от *1/T* (где *G* — проводимость, См, *T* — температура, К) в темноте и при УФ-облучении в сухом синтетическом воздухе, они представлены на рисунках 85 и 86. Развёртка по температуре производилась на протяжении 12 ч. На основе этих зависимостей можно рассчитать эффективные энергии активации проводимости, которые, в случае транспорта носителей заряда по механизму термоэлектронной эмиссии (режим барьерного контроля проводимости), соответствуют высоте потенциальных барьеров [141]. В случае дрейфового механизма транспорта носителей заряда, значения энергии активации проводимости должны соответствовать энергии термической активации донорных дефектов [142]. Рассчитанные значения эффективной энергии активации проводимости для линеаризующихся в данных координатах температурных участков приведены на графиках. Для оксида индия дополнительно приведён график G(Dark)2, соответствующий повторно проведённому эксперименту с вновь нанесённым на подложку новым образцом оксида индия в темновых условиях, и показывающий воспроизводимость результатов.

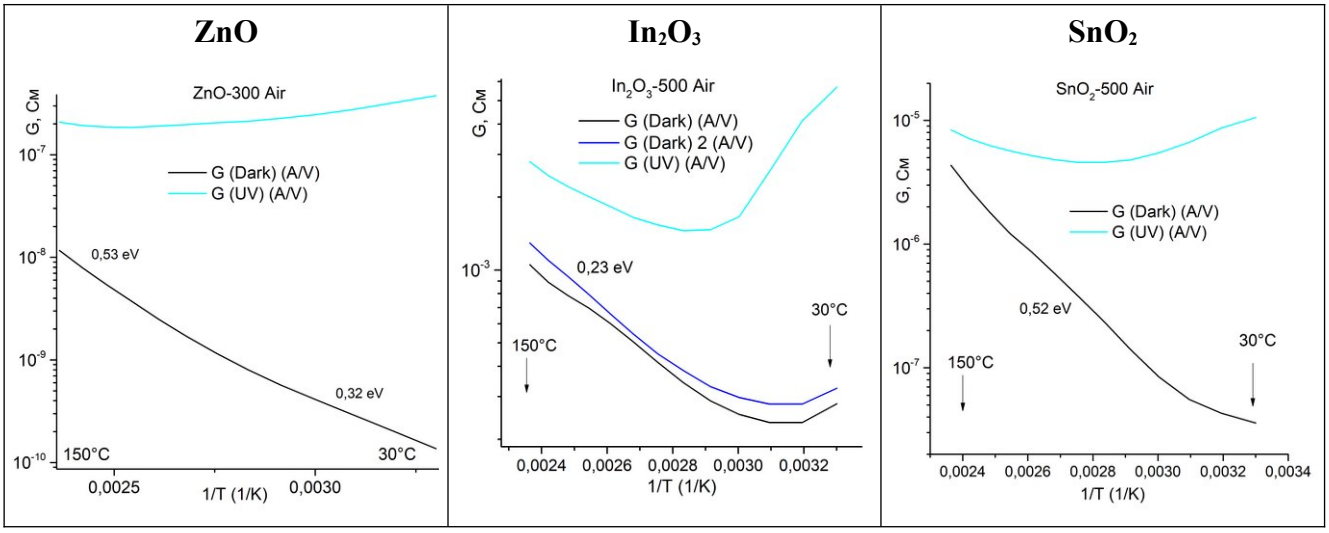


Рисунок 85. Зависимости проводимости нанокомпозитов от обратной температуры в логарифмической шкале.

Немодифицированные материалы в темновых условиях в диапазоне температур 30-150°C имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления (ТКС; за исключением первой точки для оксида индия), что согласуется с их полупроводниковой природой. На приведённых зависимостях (рис. 85) для темновых условий можно выделить два линейных участка с эффективной энергией активации проводимости 0,2-0,3 эВ (донорные дефекты «средней» глубины [49]) и 0,5-0,6 эВ (глубокие донорные дефекты или межзёренные барьеры). Природа предполагаемых донорных уровней «средней» глубины в ZnO и SnO_2 связана с ионизацией кислородных вакансий. Эффективная энергия активации проводимости растёт с ростом температуры, что может соответствовать поэтапному истощению донорных уровней, либо изменению высоты барьеров за счёт изменения преимущественного характера адсорбции кислорода в модели Волькенштейна [29, 87]. Для оксида индия обнаруживается только один участок (соответствующий малой энергии активации проводимости), что объясняется положением донорных уровней кислородных вакансий в зоне проводимости (что приводит к их автоионизации).

УФ-активация немодифицированных материалов приводит к инверсии ТКС в диапазоне температур 30-70°C, что может объясняться следующими обстоятельствами. Во-первых, УФ-активация приводит к появлению высокой концентрации неравновесных носителей заряда, что делает вклад термически активируемых с ростом температуры (равновесных) носителей заряда в диапазоне температур 30-70°C в проводимость образца пренебрежимо малым. Одновременно, с ростом температуры увеличивается вклад рассеяния носителей заряда на оптических фононах в их подвижность [143]. Суммарно вышеописанные два фактора приводят уменьшению проводимости материала. Во-вторых, с ростом температуры увеличивается темп излучательной

рекомбинации, а также рекомбинации по механизму Шокли-Рида-Холла, что уменьшает время жизни неравновесных носителей, что тоже приводит к уменьшению проводимости материала с ростом температуры. В диапазоне температур 80-150 °С вклад термически активируемых (равновесных) носителей заряда в проводимость материала вновь становится заметным, благодаря чему ТКС вновь становится отрицательным.

Для большинства нанокомпозитов (за исключением SnO_2/Pd), как и в случае немодифицированных материалов, характерно изменение знака ТКС под действием УФ-облучения (отрицательный в темноте и положительный при УФ-облучении, рис. 86). На температурных зависимостях проводимости нанокомпозитов можно выделить, по крайней мере, две области с разными значениями эффективной энергии активации проводимости. В темноте при повышенных температурах для всех материалов энергия активации проводимости увеличивается и стремится к 0,4 эВ для нанокомпозита In_2O_3/Pd и 0,6 эВ для остальных нанокомпозитов. Перегибы, наблюдаемые в области комнатной температуры на температурных зависимостях проводимости In_2O_3, ZnO/Pd, SnO_2/Pt, могут соответствовать переходу между прыжковым механизмом транспорта носителей заряда (прыжки между ближайшими соседями — англ. nearest neighbor hopping, NNH, или с переменной длинной прыжка — англ. varibale range hopping, VRH), проявляющимся обычно ниже комнатной температуры, и дрейфовым механизмом транспорта носителей заряда, термически возбуждаемых в зону проводимости [144, 145].

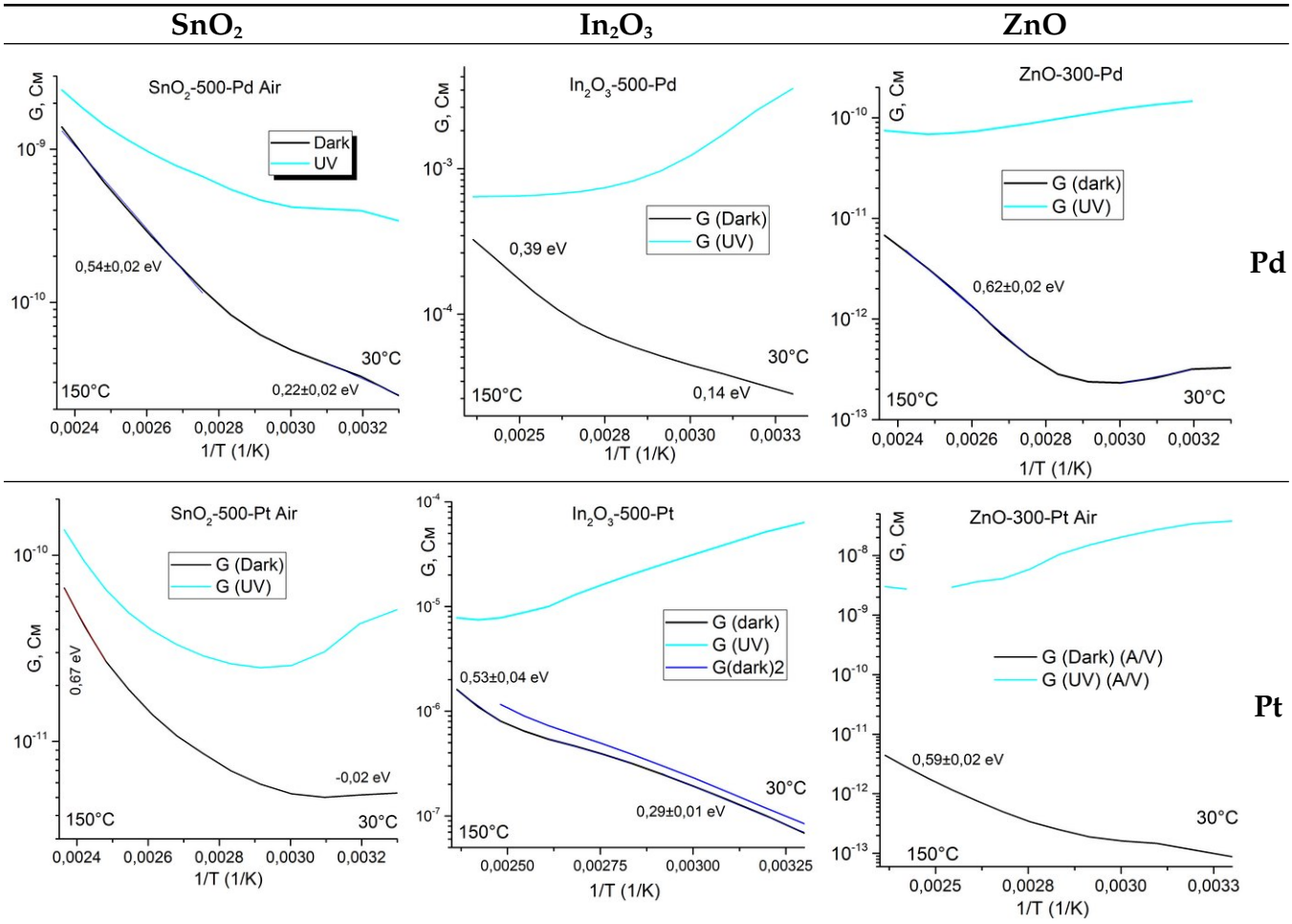


Рисунок 86.Зависимости проводимости нанокомпозитов от обратной температуры в логарифмической шкале. Синяя кривая для In_2O_3/Pt — повторный эксперимент в темновых условиях в диапазоне температур 30-130°C.

Используя точки T = 30°C на температурных зависимостях проводимости, были построены графики проводимости в условиях УФ-активации G(UV) и отношения проводимости в условиях УФ-активации к таковой в темновых условиях G(UV)/G(Dark) в зависимости от материала (рис. 87). Из приведённых зависимостей следует, что для материалов на основе ZnO (в особенности ZnO/Pt) наблюдается наиболее интенсивная фотопроводимость при облучении УФ 365 нм, с другой стороны, материалы на основе оксида индия обладают наибольшими абсолютными значениями проводимости в условиях УФ-активации. Только для материалов на основе оксида олова обнаруживается чёткая тенденция уменьшения как абсолютной, так и фотопроводимости при модифицировании платиной и палладием. В то же время, для темновой проводимости (рис. 88), для всех трёх групп исследуемых материалов прослеживается тенденция к уменьшению при модифицировании, что согласуется с представлениями об образовании барьеров Шоттки на контактах зёрен полупроводниковой матрицы с частицами металлических модификаторов. Образование таких барьеров сопровождается уравниванием уровней Ферми металла и полупроводника, что приводит к обеднению последнего носителями

заряда, а также появлению электрического поля, проникающего в зёрна полупроводника с образованием т. н. обеднённого слоя (англ. depletion layer), что отрицательно сказывается на проводимости материала. Для большинства материалов также прослеживается тенденция к уменьшению абсолютной проводимости в условиях УФ-активации при модифицировании платиной или палладием, что объясняется частичным разделением неравновесных носителей заряда на контакте Шоттки: при контакте металла с полупроводником *n*-типа в условиях облучения светом (неравновесные условия) уровень Ферми расщепляется на два квазиуровня для электронов (E_{Fn}) и дырок (E_{Fp}), при этом квазиуровень Ферми для электронов (E_{Fn}), с одной стороны, растёт, двигаясь в сторону зоны проводимости (E_{CB}), с другой стороны, в пределе Шоттки-Мотта, должен оставаться в равновесии с уровнем Ферми металла. В результате часть неравновесных электронов должна диффундировать в металл, и не может участвовать в проводимости материала.

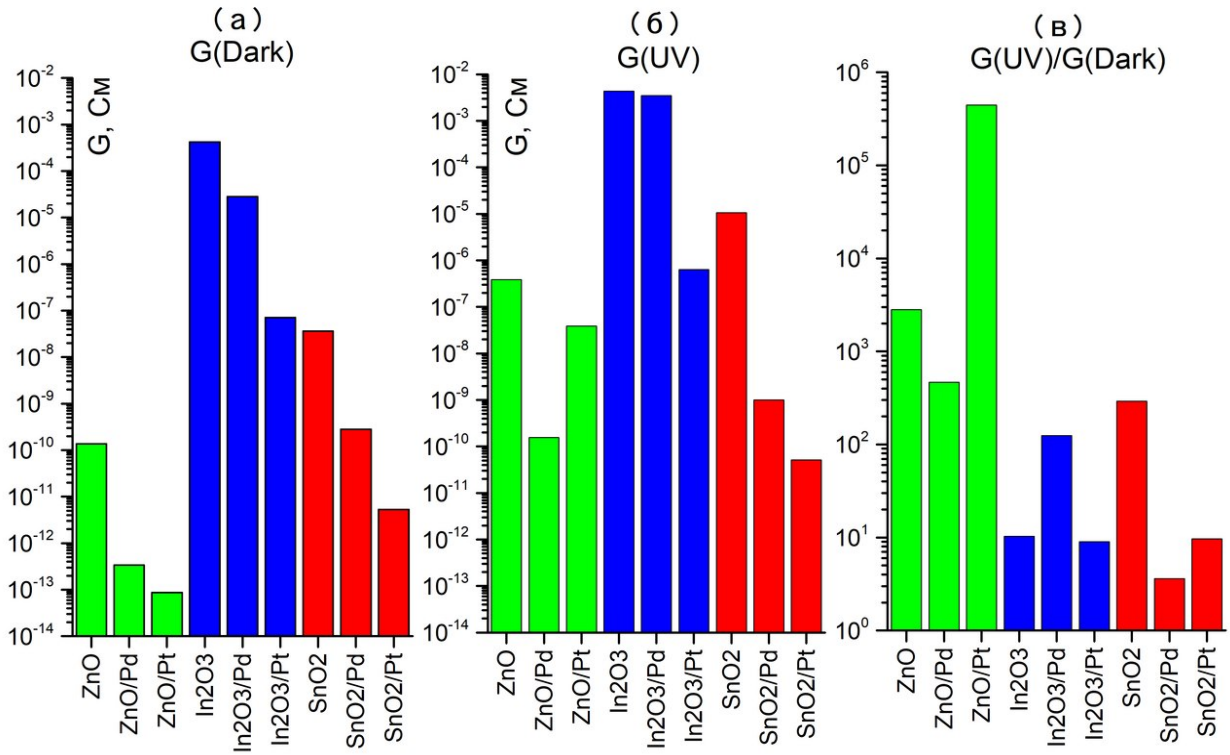


Рисунок 87. Абсолютные значения проводимости материалов при УФ-подсветке (а) и в темновых условиях (б). (в) Отношения проводимости при УФ-подсветке к проводимости в темновых условиях. Результаты получены для толстых плёнок (стандартная геометрия и мощность излучения) исследуемых материалов, нанесённых на подложки для operando масс-спектрометрии.

Согласно соотношению работ выхода оксидных матриц и золотых контактов (рис. 24), можно было бы ожидать, что в условиях *operando* масс-спектрометрического эксперимента, используемого для исследования электрофизических свойств, вследствие формирования

барьеров Шоттки нанесённый образец будет иметь эквивалентную схему, представленную на рисунке 88, и присущую ей нелинейность ВАХ.

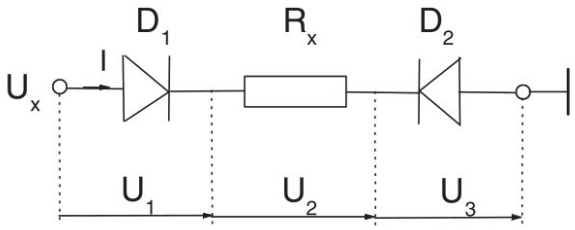


Рисунок 88. Эквивалентная схема резистивного образца с выпрямляющими контактами.

Таковая нелинейность действительно обнаруживается в атмосфере синтетического сухого воздуха для материалов на основе SnO_2, а также для чистого In_2O_3, в диапазоне температур 30-50 °C (для примера, ВАХ образца немодифицированного SnO_2 приведена на рисунке 89), что совпадает с выводами, сделанными ранее на основе зависимостей электропроводности от температуры. Повышение температуры приводит к исчезновению нелинейности.

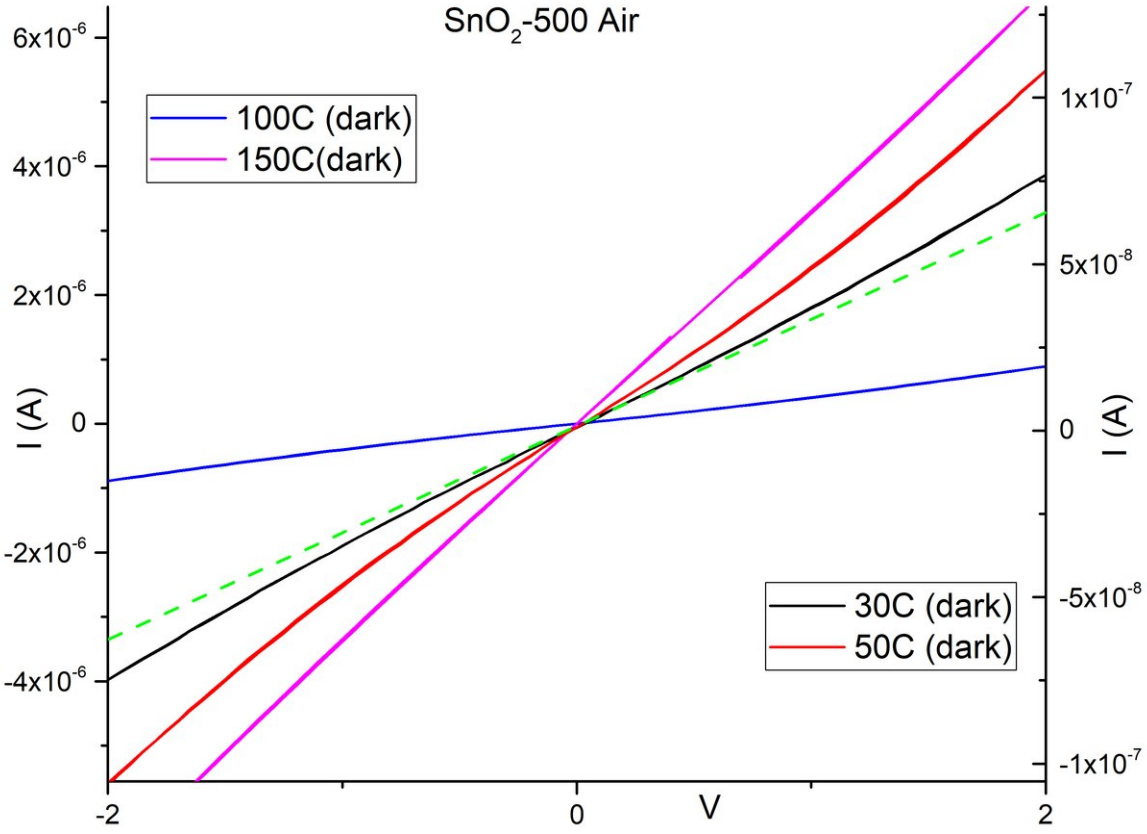
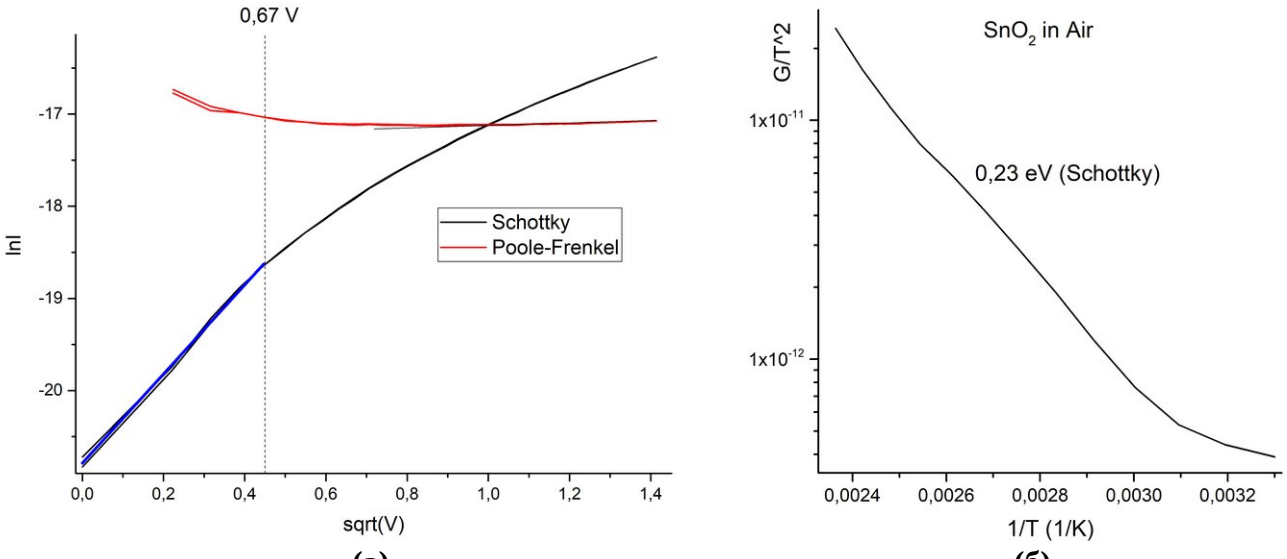


Рисунок 89. ВАХ образца SnO_2-500 зарегистрированные при температурах 30, 50, 100 и 150°C в сухом синтетическом воздухе в темновых условиях (dark). Дополнительная ось ординат: увеличенные кривые ВАХ, зарегистрированные при 30 и 50°C, демонстрирующие нелинейность, зелёная штриховая линия — касательная при V = 0.

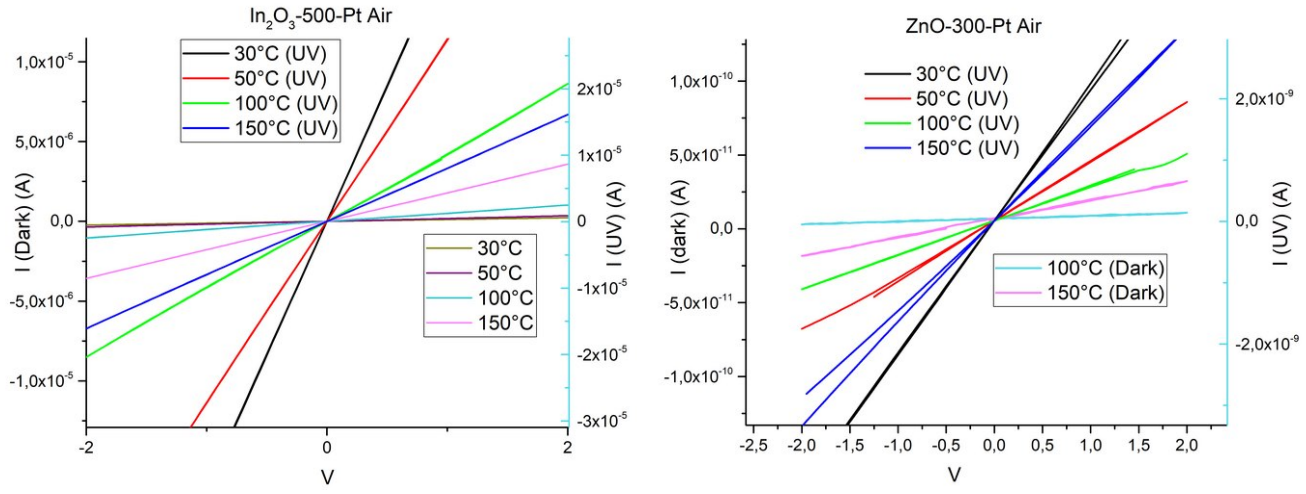
Фрагменты нелинейных ВАХ (1-й квадрант) были построены в координатах, соответствующих различным механизмам транспорта носителей заряда, рассмотренным в обзоре литературы: эмиссии Шоттки, прыжковому механизму Пула-Френкеля, туннелированию по Фоулеру-Нордгейму и т. д. Было найдено, что в диапазоне 0 — 0,7 В ВАХ линеаризуются в координатах, соответствующих механизму эмиссии Шоттки (рис. 90). Поскольку имеет место хемосорбция кислорода на поверхности зёрен полупроводника в кислородсодержащей атмосфере, такой как синтетический воздух, реализация механизма эмиссии Шоттки может соответствовать как образованию барьеров Шоттки с золотыми контактами на подложке, так образованию потенциальных барьеров на контактах зёрен полупроводника [146]. Подавление нелинейности при увеличении температуры свидетельствует о малой высоте барьеров, образуемых с металлом контактов, а также может являться следствием снижения высоты межзёренных потенциальных барьеров при повышении температуры, согласно модели адсорбции Волькенштейна [87]. Справедливость последнего предположения зависит от соотношения положения уровня Ферми материала (что влияет на поверхностную концентрацию анионных форм адсорбированного кислорода) и энтропийного фактора (что влияет на суммарное количество адсорбированного кислорода). Определение высоты потенциальных барьеров в случае реализации эмиссии Шоттки проводят согласно выражению (26), путём построения зависимостей G/T^2 от $1/T$, где G — проводимость, T — абсолютная температура (рис. 90). Полученное значение 0,23 эВ свидетельствует о том, что высота потенциальных барьеров в SnO_2 сопоставима с энергией ионизации донорных уровней кислородных вакансий.



(а) **(б)**

Рисунок 90. (а) Чёрная кривая: фрагмент ВАХ образца SnO_2-500, зарегистрированной при 30°C, построенный в координатах ln(I) — √V (эмиссия Шоттки). Синий отрезок соответствует участку, линеаризующемуся в этих координатах. (б) Зависимость G/T^2 от $1/T$ для немодифицированного оксида олова в темновых условиях.

В то же время, образцы на основе ZnO и нанокомпозиты на основе In_2O_3 демонстрируют линейные ВАХ в тех же условиях (рис. 91). В случае ZnO это может быть связано с неприменимостью модели Шоттки-Мотта для контактов ZnO-ZnO и ZnO-Au вследствие высокой концентрации поверхностных дефектов [145], таких как кислородные вакансии: в работе [147] было показано, что обработка ZnO кислородной плазмой перед формированием контакта приводит к резкому изменению характера контакта с омического на выпрямляющий. Модифицирование In_2O_3 платиной и палладием приводит к формированию барьеров Шоттки на контактах матрица-модификатор. Поскольку частицы модификатора обладают малыми размерами, располагаются разреженно на поверхности частиц матрицы, и не «включаются» последовательно в электрическую цепь межзёренных контактов, такие барьеры не отражаются на ВАХ материала. Однако, их формирование сопровождается изменением положения уровня Ферми полупроводника [148], что может изменять характер контакта с подложкой.

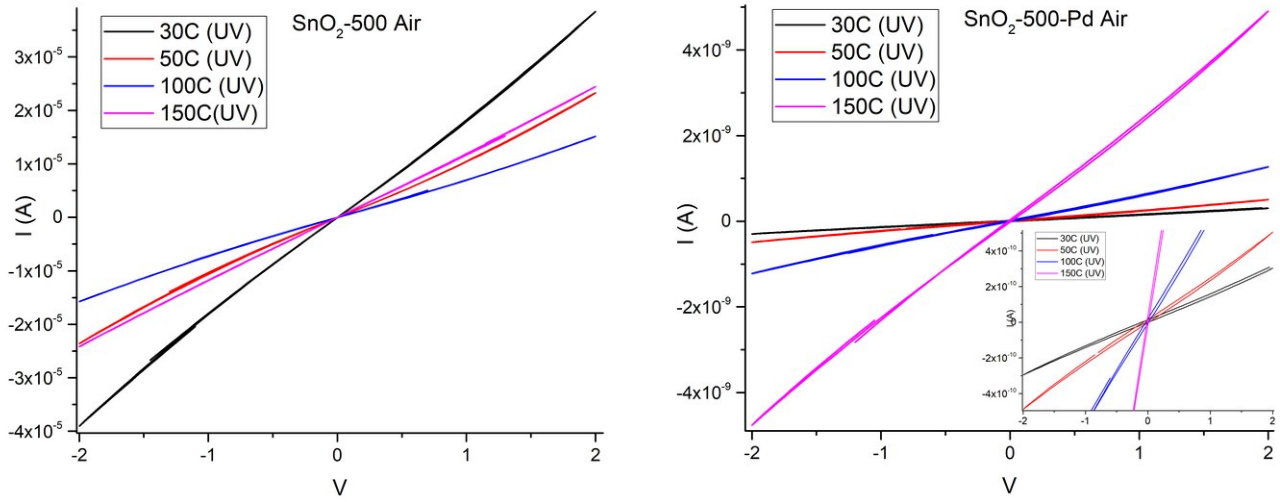


(а) **(б)**

Рисунок 91. ВАХ образцов In_2O_3-500-Pt (а) и ZnO-300-Pt (б), зарегистрированные в диапазоне температур 30-150°C в темноте (dark) и при УФ-подсветке (UV) в сухом синтетическом воздухе.

В атмосфере синтетического воздуха, УФ-облучение, как и увеличение температуры подавляет нелинейность ВАХ немодифицированного образца SnO_2 (SnO_2-500, рис. 92а), что может объясняться инжекцией горячих неравновесных носителей заряда за счёт превышения энергией поглощаемого излучения фундаментальной ширины запрещённой зоны полупроводника и высоты потенциальных барьеров. При УФ-облучении повышение температуры приводит к обратному эффекту, т. е. нелинейность ВАХ вновь проявляется, что связано с ускорением рекомбинации неравновесных носителей с ростом температуры, о чём свидетельствует показанный ранее отрицательный ТКС большинства исследуемых материалов при УФ-подсветке (рис. 85, 86). Устранение нелинейности ВАХ при УФ-активации сенсорного

материала свидетельствует о реализации преимущественно дрейфового механизма транспорта носителей заряда, и, следовательно, применимости выражений (22-24) к электропроводности материала, т. е. величина сенсорного отклика контролируется концентрацией свободных носителей заряда. В отличие от режима контроля проводимости и сенсорного отклика высотой потенциальных барьеров, в котором обеспечивается максимальная чувствительность сенсора, данный режим может быть использован при разработке широкодиапазонных газовых сенсоров. Кроме того, линейность ВАХ сенсорного элемента упрощает разработку измерительных устройств, т. к. для правильной интерпретации данных в режиме контроля проводимости межзёренными барьерами необходимо работать с сенсором в потенциостатическом режиме (в одной точке вольт-амперной кривой), а в режиме дрейфовой проводимости достаточно реализовать мостовую схему. В дополнение, возможность устранить барьерные эффекты за счёт УФ-активации снижает требования к контактам подложек.



(а) **(б)**

Рисунок 92. ВАХ немодифицированного SnO_2 (а) и нанокомпозита SnO_2/Pd (б), зарегистрированные в диапазоне температур 30-150°C при УФ-подсветке (UV) в сухом синтетическом воздухе. Врезка: увеличенные ВАХ SnO_2/Pd, зарегистрированные при T=50 и 100 °C.

Модифицирование оксида олова платиной или палладием приводит к сохранению нелинейности ВАХ материала в условиях УФ-активации (рис. 92б), таким образом, модифицированные материалы должны сохранять режим барьерного контроля проводимости. Барьерный контроль проводимости предполагает наличие существенной электрической ёмкости у измеряемого образца, при этом зёрна полупроводника играют роль обкладок множества соединённых сферических конденсаторов, а потенциальные барьеры на границах зёрен — играют роль диэлектрика [149]. И действительно, для нанокомпозитов на основе ZnO и SnO_2 был обнаружен гистерезис ВАХ (рис. 93, 94) при комнатной температуре.

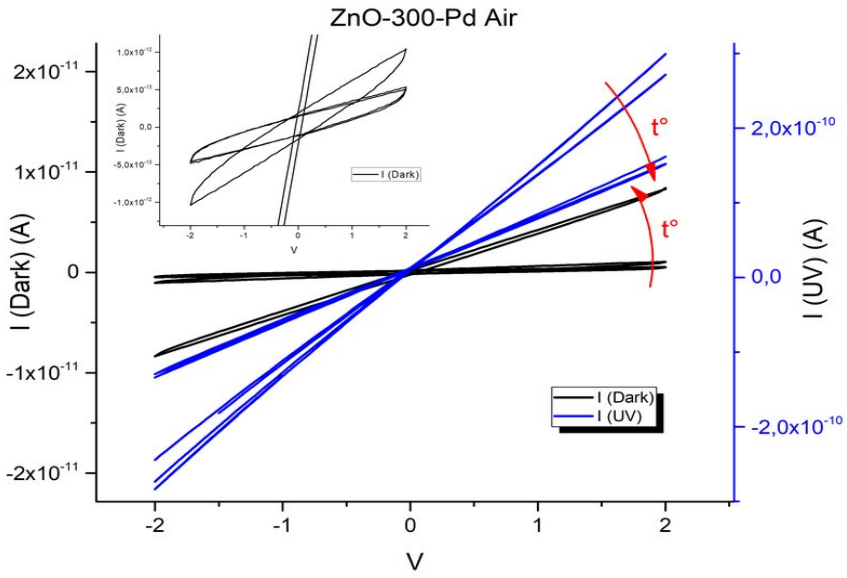


Рисунок 93. ВАХ нанокомпозита ZnO/Pd зарегистрированные при температурах 30, 50, 100 и 150°C в сухом синтетическом воздухе в темновых условиях (черные кривые, dark) и при УФ-подсветке (синие кривые, UV). Врезка: увеличенные кривые ВАХ, зарегистрированные при 30 и 50°C в темновых условиях, демонстрирующие гистерезис.

Гистерезис может быть вызван как наличием у образца существенной электрической ёмкости (емкостной гистерезис), так и наличием протонной проводимости (при условии использования блокирующих электродов, таких как Au [30]; тогда должен наблюдаться мемристивный характер ВАХ) [150, 151, 152]. Было установлено, что уменьшение скорости развёртки ВАХ (с увеличением интегрального заряда, проходящего через образец в каждом квадранте) приводит к уменьшению амплитуды петли гистерезиса, что доказывает емкостную природу гистерезиса (рис. 94).

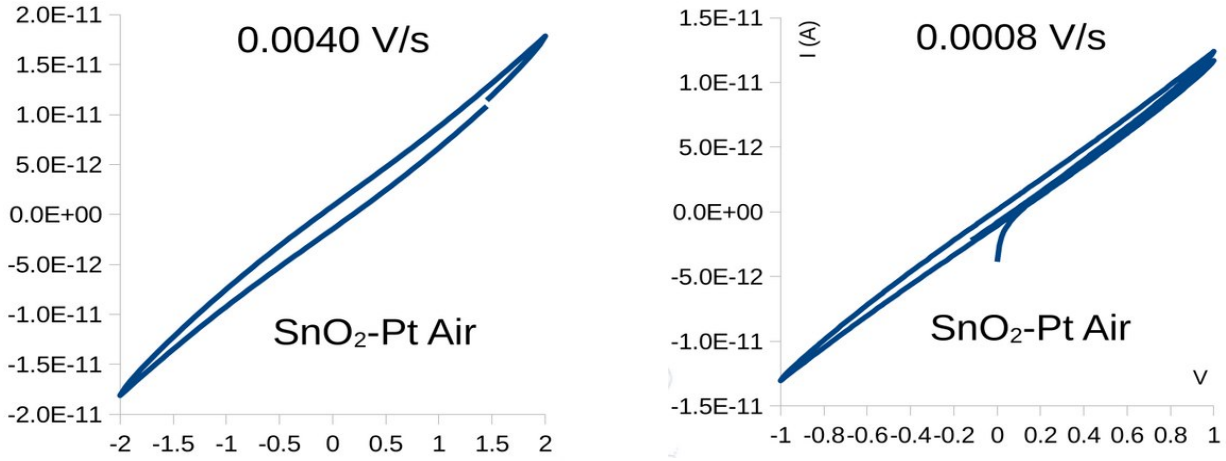


*Рисунок 94. ВАХ нанокомпозита SnO_2/Pt, зарегистрированные при комнатной температуре в сухом синтетическом воздухе (air) со скоростью развёртки 4.0 мВ/с **(а)** и 0.8 мВ/с **(б)**. Несмотря на уменьшенный диапазон развёртки для ВАХ (б), интегральный заряд, прошедший через образец в I и III квадрантах в ходе регистрации ВАХ (б) в 6 раз превышает таковой для ВАХ (а), исключая мемристивное поведение образца.*

УФ-активация и увеличение температуры (рис. 95) также уменьшают амплитуду петли гистерезиса, что согласуется со сделанными ранее выводами об изменении доминирующего механизма транспорта носителей заряда и режима контроля проводимости при УФ-активации и увеличении температуры материалов.

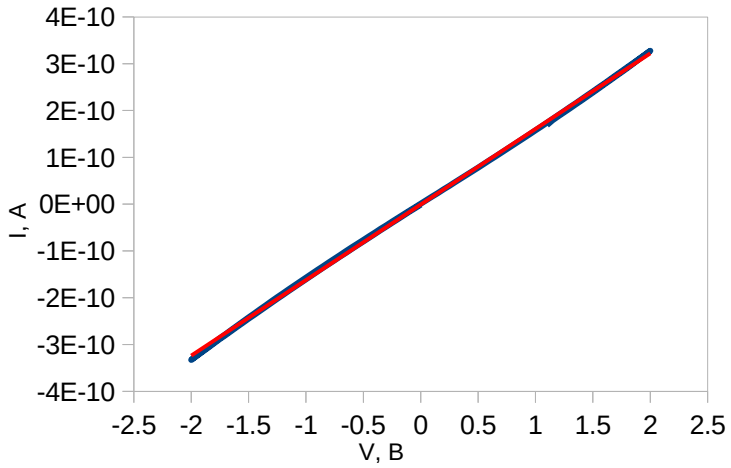
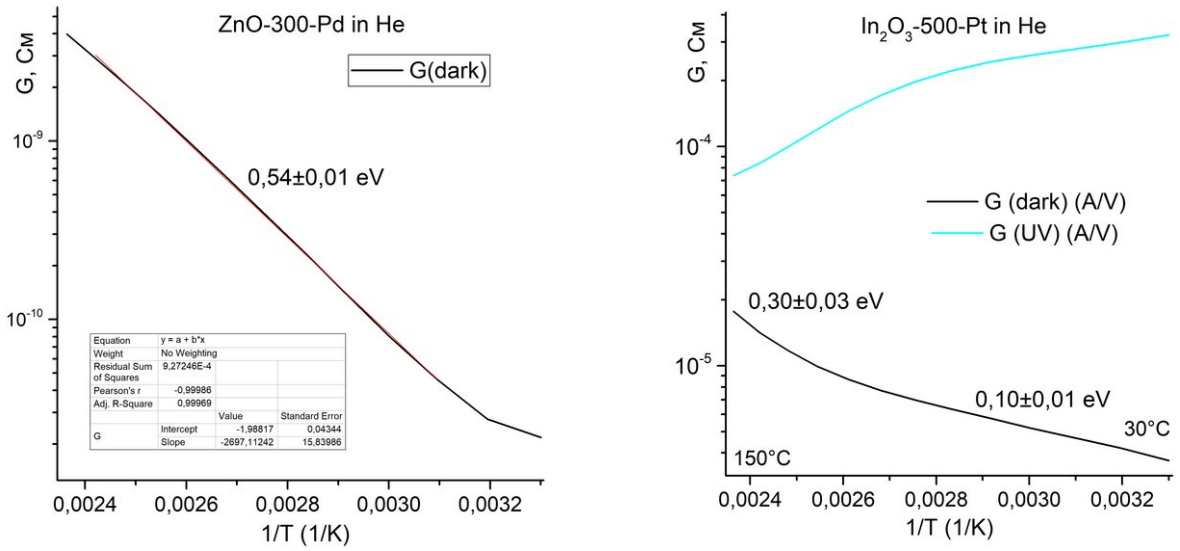


Рисунок 95. ВАХ образца SnO_2/Pt при температуре 150 °C в синтетическом воздухе при УФ-подсветке (синий график). Оранжевая прямая — линейная аппроксимация.

В заключение отметим, что на приведённых ВАХ (например, для ZnO/Pd) можно наблюдать присутствие гистерезиса, возникновение которого объясняется наличием межзёренных потенциальных барьеров, при отсутствии существенной нелинейности ВАХ, и наоборот (например, немодифицированный SnO_2). Из этого следует, что появление нелинейности и гистерезиса может быть вызвано образованием различных потенциальных барьеров, а именно — барьеров на контакте с подложкой и на межзёренных контактах, соответственно.

4.6.2. В инертной атмосфере

Отделить проявления межзёренных потенциальных барьеров, образующихся вследствие хемосорбции, от проявлений, не связанных с последней, можно при помощи экспериментов в инертной атмосфере (например, в атмосфере чистого гелия, рис. 96). Перед проведением экспериментов образцы подготавливали в инертной атмосфере при температуре 150 °C в течение трёх часов для стабилизации состава поверхности.



(а) **(б)**

Рисунок 96. Зависимости электропроводности нанокомпозитов в инертной атмосфере (He) от обратной температуры в полулогарифмических координатах: (а) ZnO/Pd, (б) In_2O_3/Pt.

Было обнаружено, что в инертной атмосфере на зависимостях электропроводности материалов на основе ZnO от обратной температуры сохраняется линейный участок с E_a ~ 0,54 эВ, таким образом, данная энергия активации проводимости соответствует ионизации глубоких донорных дефектов (а не высоте потенциальных барьеров). Для материалов на основе In_2O_3 в инертной атмосфере появляется дополнительный участок с энергией активации проводимости ~0,10 эВ, что может соответствовать образованию комплексных дефектов V_O-In_i [153]. В случае материалов на основе SnO_2, было показано (рис. 97), что даже в условиях отсутствия хемосорбции сохраняется нелинейность ВАХ, что подтверждает предположение о формировании барьеров Шоттки с золотыми контактами на подложке.

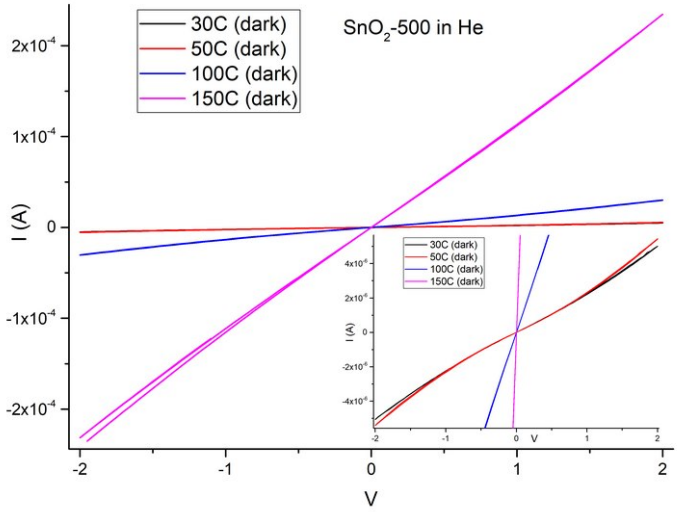
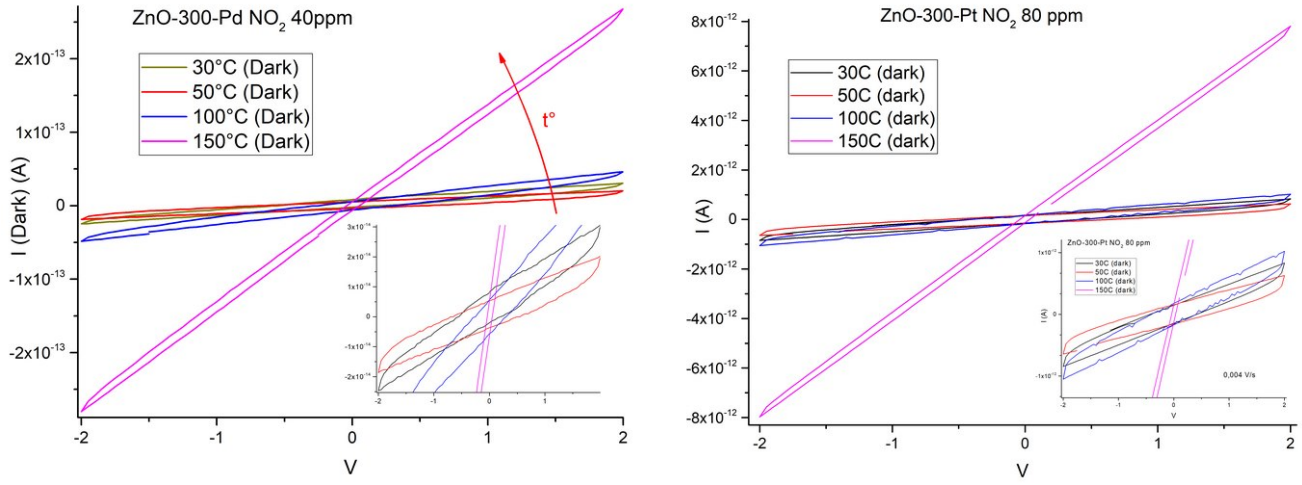


Рисунок 97. ВАХ немодифицированного SnO_2 в темновых условиях (dark) в He, врезка: увеличенные кривые, зарегистрированные при 30 и 50°C.

4.6.3. При взаимодействии с газами-аналитами

По существующим представлениям, хемосорбция газов-аналитов на поверхности нанокристаллических материалов оказывает существенное влияние на высоту межзёренных потенциальных барьеров. Её влияние на барьеры Шоттки, образованные на контактах с подложкой, должно быть минимально.

Так, воздействие NO_2 на нанокомпозиты ZnO/Pd и ZnO/Pt приводит к изменению амплитуды петли гистерезиса (рис. 98), что соответствует изменению RC-постоянной измеряемой цепи. Это может происходить за счёт изменения как сопротивления материала (что хорошо известно для полупроводниковых оксидов *n*-типа при взаимодействии с газами-окислителями), так и его электрической ёмкости. Отметим, что гистерезис в присутствии NO_2 сохраняется даже при увеличении температуры, что может соответствовать увеличению высоты межзёренных барьеров. Такая ситуация характерна, в том числе, для нанокомпозитов на основе SnO_2. Для материалов на основе In_2O_3 гистерезис не наблюдается, однако это, скорее всего, является следствием их низкого сопротивления (высокая концентрация равновесных носителей заряда).



(а) **(б)**

Рисунок 98. ВАХ образцов в темновых условиях (dark) в атмосфере, содержащей NO_2: (а) ZnO/Pd, (б) ZnO/Pt. Врезки: увеличенные ВАХ, зарегистрированные при температурах 30 и 50°C, демонстрирующие гистерезис.

Попробуем выделить из ВАХ именно информацию об изменении электрической ёмкости образцов (*C*). Эквивалентная схема толстой плёнки нанокристаллического материала представлена на рисунке 99. При линейно меняющемся напряжении на выводах схемы, как происходит при регистрации ВАХ, можно вывести выражение (89), связывающее высоту петли гистерезиса при 0 В с параметрами схемы ($R_s = R_1$, $R_p = R_2$).

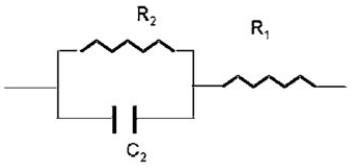


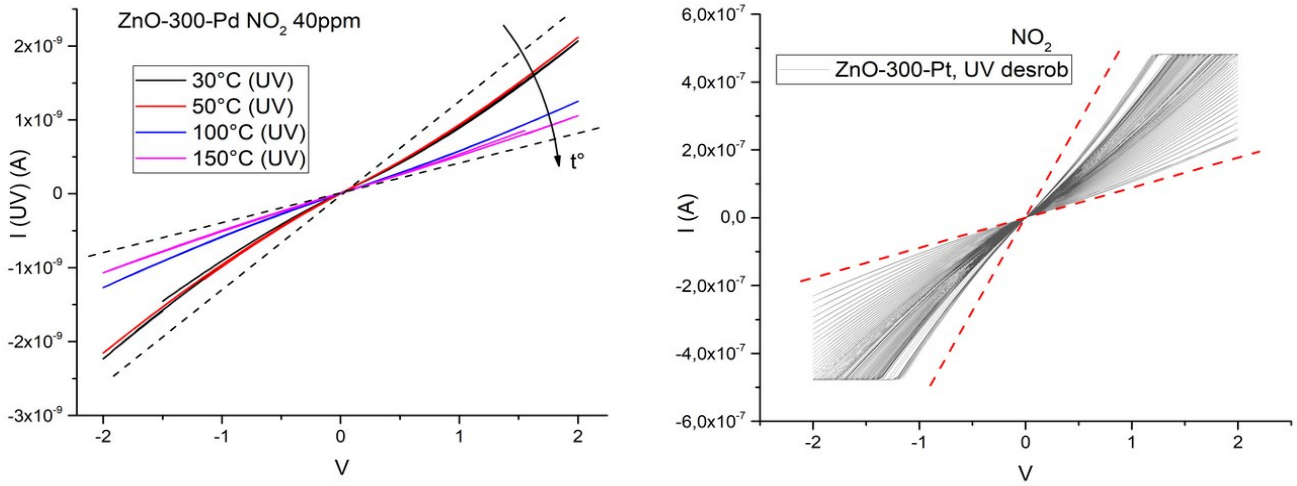
Рисунок 99. Эквивалентная схема плёнки нанокристаллического материала.

$$C \times \frac{R_p}{R_p + R_s} \equiv C \times R_c = \frac{\Delta I_0}{2 \times dV/dt} \quad (89)$$

$$C = \frac{\Delta I_0}{2 \times dV/dt} \quad (90)$$

Пользуясь выражением (89), на основе ВАХ можно рассчитать произведение $C \cdot R_C$, где R_C — безразмерная константа, $R_C = 1$ в режиме контроля проводимости межзёренными барьерами (выражение упрощается до уравнения 90), иначе $R_C < 1$. Выражение (90) также применимо в т. н. «случае плоских зон» (рис. 38): в этом случае электрическая ёмкость образца создаётся паразитными емкостями, образуемыми между контактами подложки, а не самим образцом (т. к. межзёренные барьеры исчезают при проникновении электрического поля сквозь всё зерно), что приравнивает R_p к сопротивлению образца, а R_s к сопротивлению контактов подложки. Рассчитанное по уравнению (90) значение ёмкости образца ZnO/Pd в атмосфере NO_2 составляет 1,1 пФ. Подобные значения характерны именно для паразитных емкостей измерительной установки, расчётное значение межэлектродной ёмкости подложки составляет 1,5 пФ. Таким образом, при детектировании NO_2 в нанокомпозитах на основе ZnO из-за сильной хемосорбции газа-окислителя реализуется режим плоских зон. Для сравнения, величина эффективной ёмкости для ZnO/Pd в синтетическом воздухе, рассчитанная по уравнению (90), составляет 30 пФ. Снижение рассчитанных значений ёмкости характерно и для нанокомпозитов на основе SnO_2, однако лишь до уровня 30-150 пФ, т. е. режим плоских зон в них не реализуется, но увеличивается толщина обеднённого слоя.

При детектировании NO_2 нанокомпозитами на основе ZnO в условиях УФ-активации форма ВАХ существенно меняется (рис. 100а): исчезает гистерезис, но появляется нелинейность. Строго говоря, гистерезис не исчезает, а лишь становится незаметен на графиках ввиду увеличения проводимости образцов при УФ-подсветке на фоне, как было показано выше, очень малой ёмкости. Нелинейность сохраняется и после смены газа обратно на чистый синтетический воздух (рис. 100б), в том числе под воздействием УФ-излучения в воздухе (проводимость при этом, как и ожидается, растёт).



(а) **(б)**

Рисунок 100. (а) ВАХ образца ZnO/Pd в диапазоне температур 30-150 °C в атмосфере 40 ppm NO_2 при УФ-облучении (UV). (б) ВАХ образца ZnO/Pt при температуре 30 °C в синтетическом воздухе при УФ-облучении после экспонирования образца к 40 ppm NO_2 («UV-desorb»). Проводимость образца растёт со временем.

Нелинейность, по-видимому, связана с изменением механизма транспорта носителей заряда на механизм Пула-Френкеля, благодаря сильной ионосбции диоксида азота, приводящей к обеднению полупроводника носителями заряда (к тому же, равновесная концентрация носителей для ZnO самая низкая из всех трёх исследуемых оксидов), а также появлению высоких межзёренных потенциальных барьеров [154]. Об этом свидетельствует линеаризация положительной ветви ВАХ в координатах, соответствующих модели Пула-Френкеля (рис. 101, отклонения ветвей вызваны дрейфом ВАХ вследствие небольшой температурной нестабильности помещения). Проявляться только при УФ-облучении она может из-за фотоадсорбции NO_2 (подробнее будет обсуждаться в разделах 4.7.3 и 4.7.3.7).

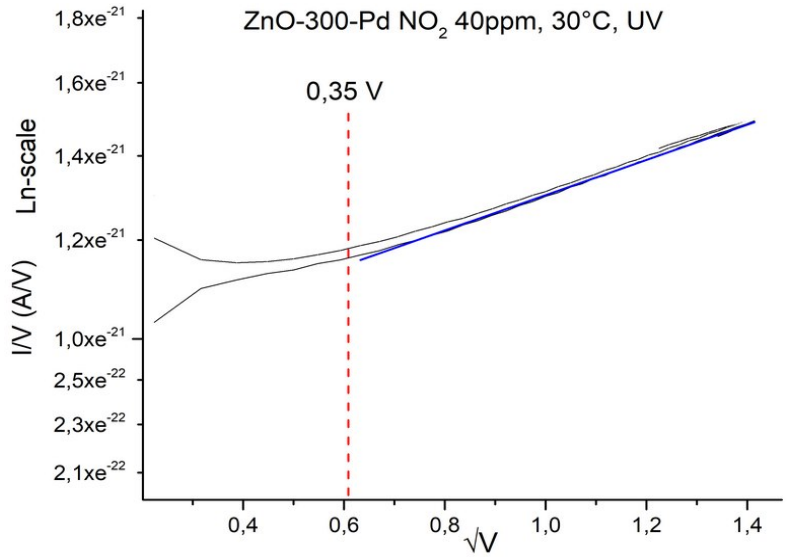
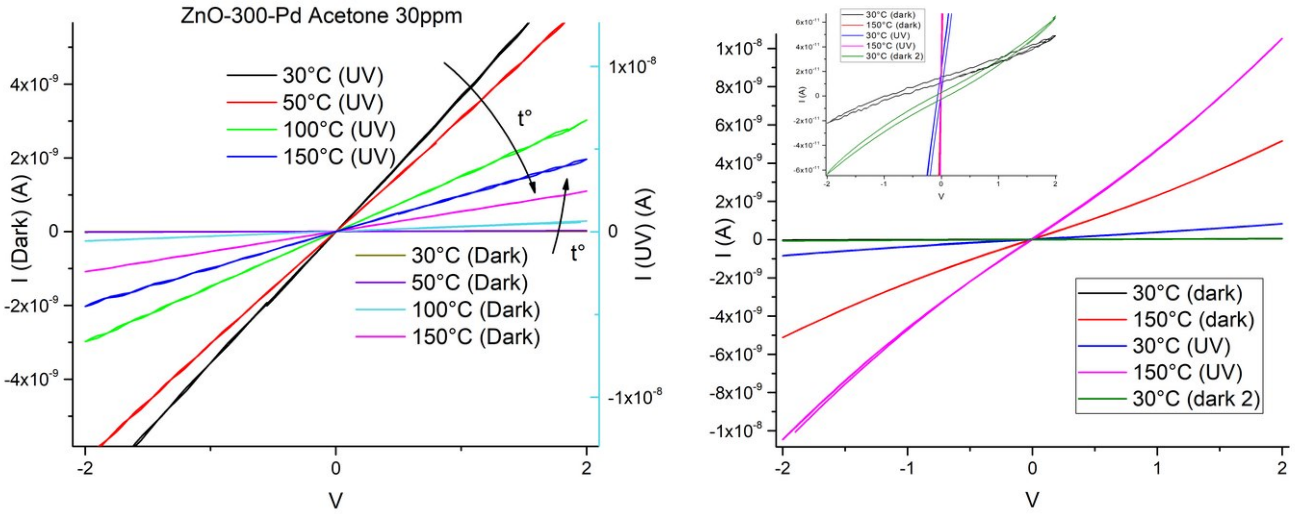


Рисунок 101. Положительная ветвь ВАХ образца ZnO/Pd при температуре 30 °C в атмосфере 40 ppm NO_2 при УФ-облучении в координатах модели Пула-Френкеля (ln(I/V) от √V).

При детектировании газов-восстановителей, таких как ацетон, можно ожидать уменьшения высоты межзёренных потенциальных барьеров из-за окисления газа-аналита хемосорбированным кислородом на поверхности материала, приводящего к уменьшению заряда поверхности. В случае нанокомпозитов на основе ZnO это снова подтверждается отсутствием гистерезиса, но на линейной ВАХ, в том числе и при УФ-облучении (рис. 102а). В присутствии паров ацетона ВАХ нанокомпозитов на основе SnO_2 сохраняют гистерезис и нелинейность (рис. 102б), присущую им при измерениях в синтетическом воздухе. Рассчитывать значения ёмкости по формуле (90) в данном случае нельзя, т. к. нельзя предполагать, что реализуется предельный случай $R_p \ggg R_s$. Рассчитанные значения произведения в левой части выражения (89) для SnO_2/Pd составляют 1900 «пФ» в синтетическом воздухе и 667 «пФ» в присутствии ацетона. Единицы измерения приведены в кавычках, т. к. имеют размерность электрической ёмкости, но при этом в действительности соответствуют произведению ёмкости и безразмерной константы ($C \cdot R_C$). Разница в изменении ВАХ нанокомпозитов на основе ZnO и SnO_2 может быть обусловлена различной скоростью поверхностной реакции окисления ацетона хемосорбированным кислородом (будет рассмотрено подробнее в разделах 4.7.4 и 4.7.4.1).



(а) **(б)**

Рисунок 102. ВАХ нанокомпозитов в атмосфере, содержащей 30 ppm ацетона, в темновых условиях (dark) и при УФ-облучении (UV): (а) ZnO/Pd, (б) SnO_2/Pd.

Метод косвенного измерения эффективной ёмкости чувствительного материала через гистерезис ВАХ является альтернативой классическому методу спектроскопии импеданса для материалов, активное сопротивление которых превышает предел измерения импедансиметров (>10 МОм). Рассчитанные по уравнению (89) величины $C \cdot R_C$ в темновых условиях приведены в таблице 11.

Таблица 11. Рассчитанные по уравнению (89) величины $C{\cdot}R_C$ в темновых условиях.

	$C{\cdot}R_c$, “пФ” (темновые условия), ± 15 %			
Газ	**ZnO/Pd**	**ZnO/Pt**	**SnO_2/Pd**	**SnO_2/Pt**
Сухой воздух	31	32	1899	290
NO_2	1	36	37	133
Ацетон	18	30	667	82
NH_3	32	38	640	220

Отсутствие чувствительности данной величины к изменению состава газовой смеси над образцом ZnO/Pt может быть связано с исключительным распределением модификатора на поверхности матрицы (раздел 4.2). Для ZnO/Pt характерно формирование большого числа субнанометровых частиц платины, равномерно покрывающих зёрна оксидной матрицы с образованием множества контактов (рис. 103), что стабилизирует высоту поверхностного потенциального барьера и параметры обеднённого слоя.

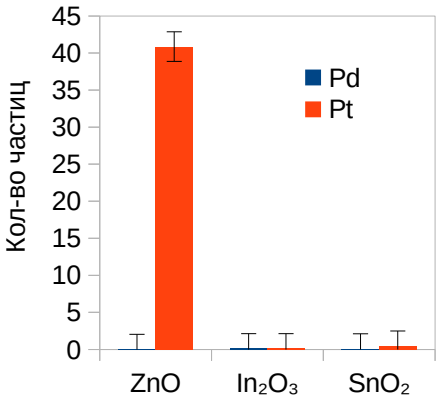


Рисунок 103. Расчётное соотношение количества частиц модификатора на одну частицу полупроводникового оксида.

В условиях барьерного контроля проводимости, данный эффект будет отрицательно влиять на величину сенсорного сигнала материала, т. к. по данным РФЭС (раздел 4.4) в нанокомпозитах на основе ZnO присутствует значительная доля модификатора в металлическом состоянии, что означает, что даже при столь малых размерах кластеры платины имеют структуру ядро-оболочка, где ядро не подвержено окислению. Таким образом, всегда сохраняется контакт металл-полупроводник.

В условиях УФ-активации метод демонстрирует селективность к газам-окислителям и газам-восстановителям: рассчитанные произведения $C{\cdot}R_C$ для нанокомпозита SnO_2/Pd в атмосфере синтетического воздуха, NO_2 и ацетона составляют 1693 «пФ», 1172 «пФ» и 2228 «пФ» соответственно.

4.7. Фотоактивируемые процессы на поверхности материалов и их связь с сенсорными свойствами материалов

4.7.1. Взаимодействие с кислородом[1]

4.7.1.1. Фотоадсорбция и изотопный обмен кислорода

На рисунке 104 показаны зависимости ионного тока для m/z = 32 ($^{16}O_2^+$), полученные в результате анализа гелий-кислородной смеси, пропущенной через проточную ячейку с образцами нанокристаллических оксидов ZnO, In_2O_3, SnO_2, при температурах 30, 50, 100 и 150 °C (*in-situ* масс-спектрометрия). УФ-облучение проводили при каждой температуре в течение 30 минут. Непосредственно перед измерениями образцы отжигали на воздухе при температуре синтеза для удаления примесей, адсорбированных при хранении (вода, CO_2).

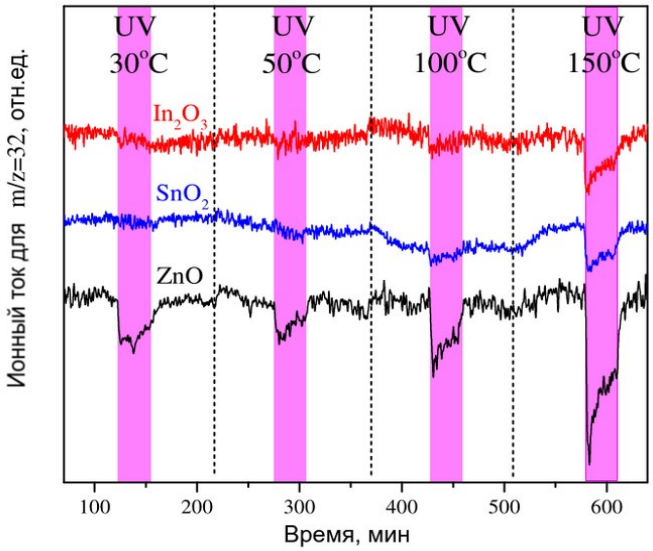


Рисунок 104. Результаты in-situ масс-спектрометрического эксперимента по фотоадсорбции кислорода (m/z = 32) для образцов нанокристаллических оксидов в гелий-кислородной смеси (15 ppm O_2). Фиолетовые участки — УФ-подсветка (30 мин), производимая на каждом из 4-х температурных этапов (30, 50, 100 и 150 °C).

Для всех трех исследованных образцов под действием УФ-излучения отмечалось снижение концентрации кислорода в газовой смеси, выходящей из проточной ячейки в ходе *in-situ* масс-спектрометрии, что свидетельствует о смещении адсорбционного равновесия под действием УФ-излучения в сторону образования адсорбированной формы кислорода, т. е. о протекании процесса фотоадсорбции по реакции (41) [18, 155]. Для ZnO фотоадсорбция кислорода обнаруживается уже при комнатной температуре, и с повышением температуры скорость фотоадсорбции увеличивается. Для SnO_2 и In_2O_3 фотоадсорбция кислорода не характерна при комнатной температуре, но обнаруживается при температурах выше 100 °C.

1 При подготовке раздела использована статья автора: Photoactivated processes on the surface of metal oxides and gas sensitivity to oxygen / A. Chizhov, **P. Kutukov**, A. Astafiev, M. Rumyantseva // Sensors. — 2023. — Vol. 23, no. 3. — P. 1055. EDN: LNKFDT. DOI: 10.3390/s23031055.

Скорость фотоадсорбции кислорода уменьшается со временем в ходе УФ-облучения, что объясняется постепенным заполнением адсорбционных центров на поверхности материала. Отсутствие симметричного «пика» темновой десорбции после отключения УФ-подсветки образца свидетельствует о том, что фотоадсорбция является необратимой (процесс термодесорбции кислорода в данном температурном интервале заторможен). Интенсивность фотоадсорбции кислорода на ZnO возрастает после частичного восстановления материала (этот факт был установлен в ходе дальнейших экспериментов с NO_2), что можно объяснить ростом числа соответствующих адсорбционных сайтов – вакансий кислорода.

На рисунке 105 показаны результаты эксперимента по фотоактивируемому изотопному обмену кислорода (ФАИОК) на нанокристаллическом ZnO. Как и ранее, эксперимент проводили на свежеотожжённом в воздухе нанокристаллическом оксиде, при температурах 30, 50, 100 и 150 °C, и при УФ-облучении на каждом температурном этапе в течение 30 мин. Для экспериментов с ФАИОК использовали газовую смесь состава He + 15 ppm $^{16}O_2$ + 5 ppm $^{18}O_2$. В темновых условиях ионные токи для m/z = 34 ($^{16}O^{18}O^+$) и m/z = 35 ($^{17}O^{18}O^+$) имеет ненулевую фоновую интенсивность, поскольку изотопы ^{16}O и ^{17}O содержатся как примеси в используемой $H_2{}^{18}O$ (≤2%). Изотопы кислорода $^{16}O_2$ и $^{18}O_2$ дают основные сигналы с m/z = 32 и m/z = 36 соответственно, в соотношении ≈1:3 (рис. 105б).

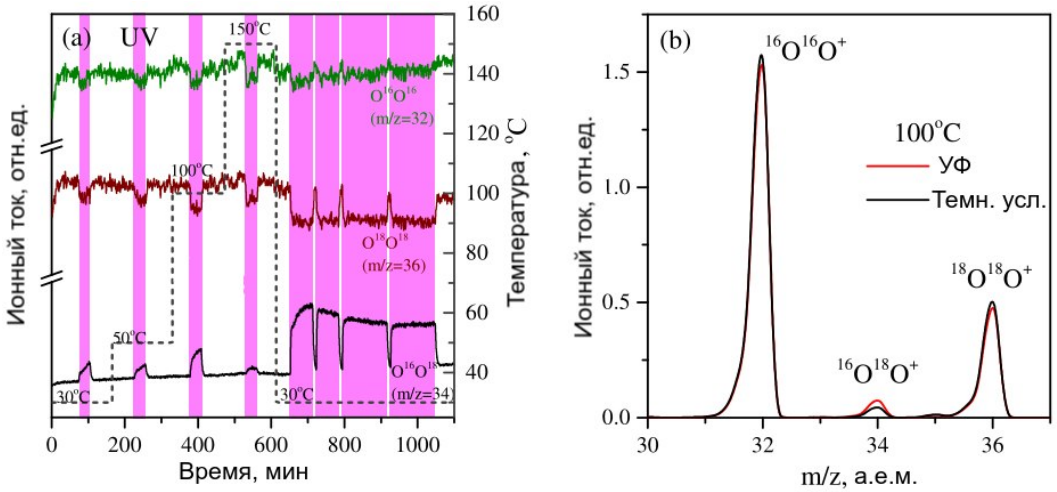


Рисунок 105. ***(а)*** *Результаты in-situ масс-спектрометрического эксперимента с изотопным обменом кислорода (m/z = 32, 34, 36) для образцов нанокристаллического ZnO в гелий-кислородной смеси (15 ppm $^{16}O_2$, 5 ppm $^{18}O_2$). Фиолетовые участки — УФ-подсветка, производимая на каждом из пяти температурных этапов (30, 50, 100, 150 и 30 °C).* ***(б)*** *Представление температурного этапа при 100 °C в виде классического масс-спектра с развёрткой по m/z.*

УФ-облучение нанокристаллического ZnO сопровождается увеличением ионного тока m/z = 34, а также уменьшением ионных токов с m/z = 32 и m/z = 36. Полученные результаты указывают на то, что реализуется фотоактивируемый изотопный обмен между адсорбатами

кислорода на поверхности ZnO [155]. Зависимость скорости ФАИОК от температуры для ZnO нелинейна: она уменьшается при нагревании от 30 до 50 °C, затем увеличивается при нагревании до 100 °C и снова уменьшается при 150 °C. Также было обнаружено, что для ZnO после цикла измерений с нагревом до 150 °C и последующим охлаждением до 30 °C скорость ФАИОК значительно увеличивается, по сравнению с таковой на исходном образце при 30 °C (рис. 105а). Учитывая, что газ-носитель (99.999 % He) обеднён кислородом, можно заключить, что происходит частичный восстановительный отжиг, что должно приводить к увеличению концентрации поверхностных кислородных вакансий по реакциям (1, 2) [10, 11].

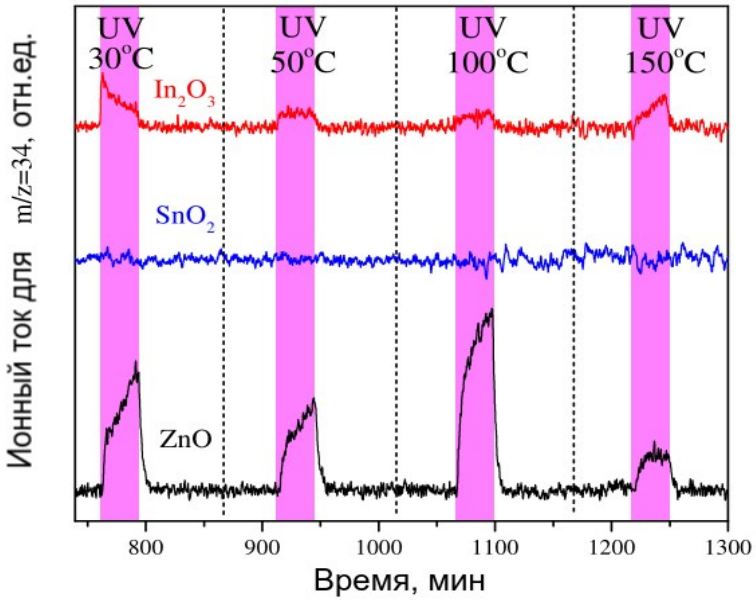


Рисунок 106. Результаты in-situ масс-спектрометрического эксперимента с ФАИОК (m/z = 34) для образцов нанокристаллических оксидов в гелий-кислородной смеси (15 ppm $^{16}O_2$, 5 ppm $^{18}O_2$). Фиолетовые участки — УФ-подсветка, производимая на каждом из 4-х температурных этапов (30, 50, 100 и 150 °C).

На рисунке 106 показано сравнение результатов экспериментов с ФАИОК на нанокристаллических ZnO, In_2O_3 и SnO_2. Наиболее интенсивный фотоактивируемый изотопный обмен наблюдался на ZnO. Скорость ФАИОК на In_2O_3 в 5-10 раз меньше, чем на ZnO, и слабо зависит от температуры. ФАИОК на нанокристаллическом SnO_2 не наблюдается, даже после восстановительного отжига. Следует также отметить, что термически активируемый изотопный обмен кислорода не наблюдался в исследуемом диапазоне температур ни на одном из оксидов.

Так как интенсивность ФАИОК коррелирует с интенсивностью фотоадсорбции кислорода на поверхности исследуемых нанокристаллических оксидов, можно сделать вывод, что ФАИОК происходит по механизму, схожему с механизмом Ленгмюра-Хиншельвуда (т. е., изотопный обмен происходит между двумя адсорбированными молекулами кислорода). Учитывая, что, как было показано ранее, фотоадсорбция кислорода носит необратимый

характер, можно заключить, что УФ-облучение ускоряет как прямую реакцию (адсорбции), так и обратную (десорбции), но в разной степени. Ускорение прямой реакции осуществляется за счёт появления неравновесных электронов, что приводит к уменьшению дебаевской длины и сжатию обеднённого слоя вблизи поверхности зёрен полупроводника (рис. 37). Как было установлено в разделе 4.5, в случае SnO_2 наиболее вероятно поглощение используемого УФ-излучения с участием локализованных дефектных или экситонных уровней, благодаря чему сжатие обеднённого слоя, расположенного вблизи поверхности полупроводника и увеличение концентрации электронов, доступных для ионосорбции («сильной» хемосорбции по Волькенштейну) кислорода в SnO_2 наименее выражено. Одновременно, экситонное поглощение может приводить к ускорению реакции десорбции, за счёт рекомбинации электронов, локализованных на уровнях ионосорбата, с неравновесными дырками (при том за счёт одновременного ускорения реакции адсорбции направление процесса в целом не меняется).

Экспериментальное определение интенсивности фотоадсорбции и ФАИОК на поверхности нанокомпозитов выполнялось аналогично таковому для немодифицированных оксидов. На рисунке 107 приведены величины интенсивности фотоадсорбции кислорода при УФ-активации материалов, нормированной на концентрацию кислорода в газовой смеси, наблюдаемую в темновых условиях в каждом эксперименте, согласно которым фотоадсорбция кислорода характерна, в основном, для нанокомпозитов на основе ZnO. Модифицирование ZnO палладием существенно увеличивает скорость фотоадсорбции во всём диапазоне температур, а модифицирование платиной только при 150 °C. В случае оксидов индия и олова, фотоадсорбция проявляется только для материалов, модифицированных платиной при температуре 150 °C.

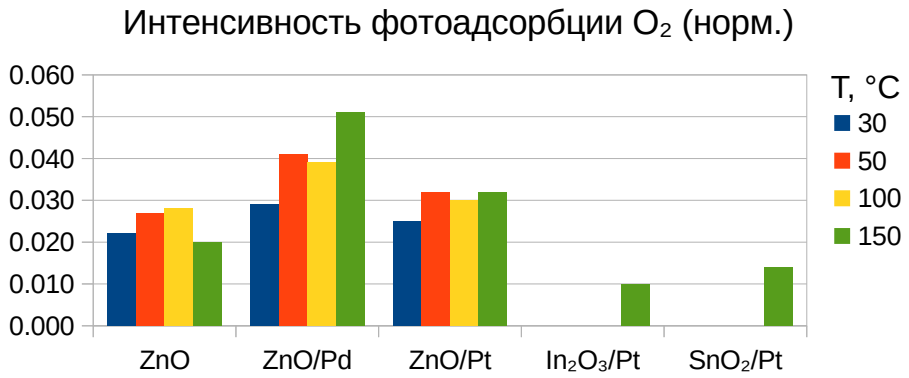


Рисунок 107. Нормированная интенсивность фотоадсорбции кислорода на поверхности исследуемых материалов.

На рисунке 108 представлен вклад УФ-активации в конверсию $^{18}O_2$ в $^{16}O^{18}O$ на поверхности исследуемых материалов. Конверсию рассчитывали согласно выражению (91):

$$X = \frac{[^{18}O\,^{16}O] - 0{,}00409 \cdot [^{16}O_2]}{[^{18}O_2]} \quad (91),$$

где квадратные скобки означают концентрацию в газовой фазе на выходе проточной ячейки; константа 0,00409 отвечает природному содержанию $^{16}O^{18}O$ в кислороде. Данный способ расчёта учитывает природное содержание $^{16}O^{18}O$ в ПГС, нестабильность источника $^{18}O_2$, а также возможное натекание атмосферного кислорода из-за деформации уплотнений в ходе эксперимента. Вклад УФ-активации рассчитывали по графикам конверсии (X) как разность темновой и УФ-активируемой конверсии, после вычета базовой линии (отвечающей концентрации $^{16}O^{18}O$, создаваемой источником $^{18}O_2$ из-за содержания $H_2{}^{16}O$ в электролите и дрейфа детектора масс-спектрометра). Темновая конверсия не приведена, т. к. пренебрежимо мала (порядка 1 %) и поэтому её точное определение в данном эксперименте невозможно. Не было выявлено достоверного изменения темновой конверсии в результате модификации оксидных матрицы платиной или палладием.

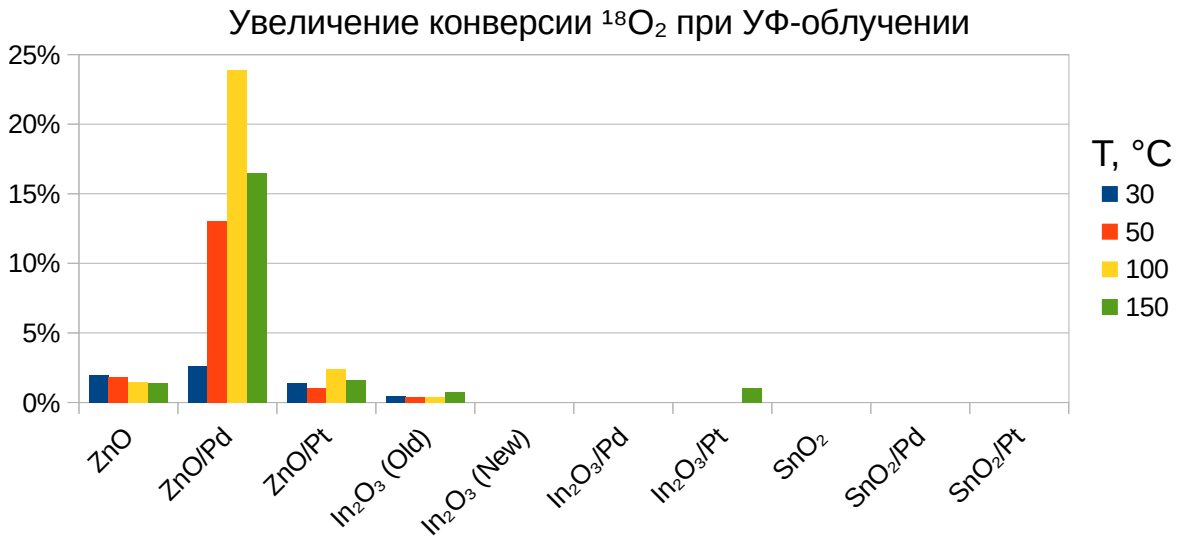


Рисунок 108. Вклад УФ-активации в конверсию $^{18}O_2$ в ходе ФАИОК на поверхности исследуемых материалов. Образец In_2O_3 (Old) содержал большую навеску материала, чем In_2O_3 (new), при этом последний соответствует стандартной навеске, используемой для остальных показанных образцов.

Из рисунка 108 видно, что только модифицирование ZnO палладием приводит к значительному увеличению вклада УФ-активации в интенсивность изотопного обмена кислорода на поверхности материала, что коррелирует с показанным ранее ускорением фотоадсорбции кислорода на поверхности модифицированного палладием ZnO.

4.7.1.2. Сенсорные свойства при детектировании кислорода

Сенсорный сигнал к кислороду рассчитывали по формуле (92):

$$S_{O_2}=\frac{G_{17.5\%}}{G_{22.5\%}}-1 \quad (92),$$

где $G_{17.5\%}$ — проводимость образца при концентрации кислорода над ним 17,5 об.%; $G_{22.5\%}$ — проводимость образца при концентрации кислорода над ним 22,5 об.%.

Из приведённых зависимостей (рис. 109) следует, что из немодифицированных материалов наибольший сенсорный отклик в темновых условиях демонстрирует ZnO. УФ-активация увеличивает сенсорный отклик немодифицированых материалов по всём рассматриваемом диапазоне температур. Влияние УФ-активации на сенсорные свойства немодифицированных материалов не коррелирует с интенсивностью фотоадсорбции кислорода или скоростью ФАИОК, представленными в разделе 4.7.1.1, что может быть обусловлено различиями в условиях измерений, проводимых при низких концентрациях кислорода (~100 ppm, при исследовании фотоадсорбции и ФАИОК) и при атмосферной концентрации кислорода (~20 об. %, при исследовании сенсорных свойств). Из модели хемосорбции Волькенштейна (раздел 2.7.2) известно, что влияние электронных эффектов на процесс адсорбции (покрытие поверхности, скорость адсорбции) велико (и является определяющим) при низком парциальном давлении адсорбата (рис. 40).

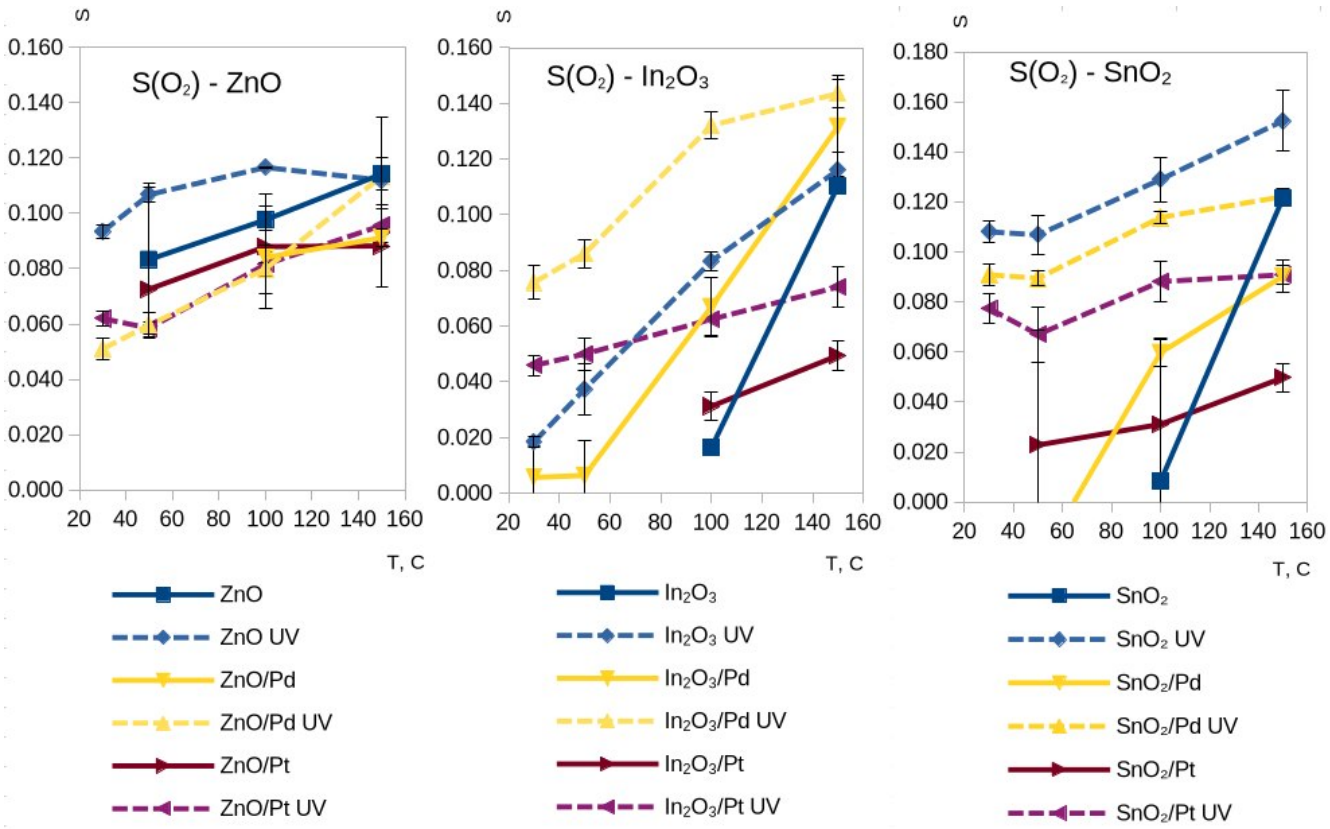
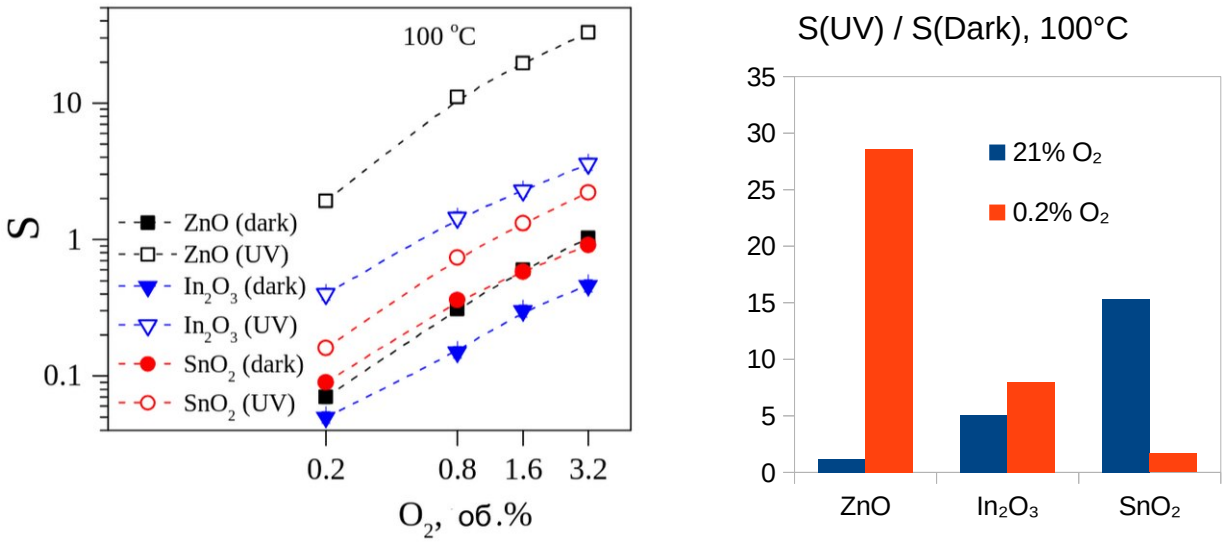


Рисунок 109. Зависимости сенсорного сигнала материалов к кислороду от температуры. Отсутствуют точки, сенсорный сигнал которых невозможно определить, т. к. он отсутствует или находится ниже предела погрешности.

Поэтому, по методике, описанной в разделе 3.3.3.1, были проведены дополнительные измерения сенсорного отклика при сниженном парциальном давлении кислорода (сравнивается проводимость материала в чистом азоте и в азоте, содержащем 0,2—0,8 об. % кислорода). Из приведённых зависимостей (рис. 110) следует, что при сниженном парциальном давлении кислорода наибольший вклад УФ-активация вносит в величину сенсорного отклика нанокристаллического ZnO (увеличение отклика при 100 °C в 40 раз), а наименьший эффект от УФ-активации достигается для SnO_2 (увеличение отклика при 100 °C в 2 раза). Прямо противоположная закономерность наблюдалась для УФ-активации при атмосферной концентрации кислорода (рис. 109): сенсорный отклик ZnO при 100 °C увеличивался всего в 1,3 раза, а SnO_2 — в ~10 раз. Можно заключить, что УФ-активация немодифицированных материалов приводит к росту их сенсорного отклика к кислороду как при высоких его парциальных давлениях, так и при низких, однако за счёт разных процессов: при низких парциальных давлениях доминирующий вклад вносит фотоадсорбция кислорода; а при высоких, по-видимому — ускорение реакции десорбции кислорода (рассмотрено в разделе 4.7.1.1).



(а) **(б)**

Рисунок 110. ***(а)*** *Зависимости сенсорного сигнала немодифицированных материалов к кислороду от концентрации кислорода при температуре 100 °C в темновых условиях (dark) и при УФ-подсветке (UV).* ***(б)*** *Сравнение отношения величин сенсорного сигнала в условиях УФ-активации (S(UV)) и в темновых условиях (S(Dark)) для немодифицированных оксидов при детектировании 0,2 об.% и 21 об.% O_2 при 100°C.*

Сенсорный отклик нанокомпозитов на основе ZnO к кислороду слабо отличается от сенсорного отклика немодифицированного нанокристаллического ZnO. УФ-активация нанокомпозитов на основе ZnO не приводит к увлечению их сенсорного отклика в области высоких парциальных давлений кислорода. По-видимому, в области высоких парциальных

давлений для материалов на основе ZnO остаётся характерна фотоадсорбция кислорода (за счёт сжатия обеднённого слоя), которая, однако, не приводит к увеличению сенсорного отклика, ввиду большой величины покрытия поверхности и значительной высоты потенциальных барьеров уже в темновых условиях. Модифицирование In_2O_3 и SnO_2 платиной или палладием способно увеличивать сенсорный отклик нанокомпозитов в темновых условиях в диапазоне температур 50-100 °C (рис. 109). Подобный эффект часто объясняют спилловером кислорода с участием частиц модификатора [89, 156], однако в диапазоне температур 30-50 °C для рассматриваемых нанокомпозитов более вероятен т. н. «обратный спилловер» кислорода [157, 158], о чём свидетельствуют результаты РФЭС (наибольшая доля PtO_x и PdO_x содержится в нанокомпозитах на основе In_2O_3 и SnO_2, раздел 4.4), а также результаты, которые будут рассмотрены в разделах 4.7.3.7 и 4.7.5.4. Как было показано выше, в области высоких парциальных давлений кислорода сенсорный отклик может увеличиваться за счёт ускорения десорбции кислорода с поверхности немодифицированных материалов. Процесс обратного спилловера, как и процесс десорбции кислорода, приводит к уменьшению поверхностной концентрации хемосорбированного кислорода на поверхности полупроводника. Таким образом, образование контакта металл-полупроводник, сопровождающееся обратным спилловером кислорода, может объяснять рост величины сенсорного отклика нанокомпозитов на основе In_2O_3 и SnO_2 в темновых условиях относительно немодифицированных оксидов в диапазоне температур 30-50 °C. В условиях УФ-активации может происходить фотодесорбция кислорода с поверхности модификаторов [159, 160], что дополнительно увеличивает сенсорный отклик нанокомпозитов In_2O_3/Pd и In_2O_3/Pt при температурах 30-50 °C. В интервале температур 100-150 °C, в котором должен происходить прямой спиловер кислорода [157, 158], модифицирование In_2O_3 платиной и SnO_2 платиной или палладием приводит к уменьшению величины сенсорного отклика, что согласуется с вышеизложенными представлениями. Имеется одно исключение: модифицирование оксида индия палладием приводит к достоверному увеличению сенсорного отклика в условиях фотоактивации, в том числе при температуре 100 °C. Это может быть связано с наибольшей долей PdO в нанокомпозите In_2O_3/Pd и интенсивным поглощением УФ-излучения оксида индия с образованием свободных неравновесных носителей заряда (раздел 4.5.2), часть которых диффундирует в металл-модификатор (раздел 4.6.1), благодаря чему достигается высокая скорость фотодесорбции кислорода с участием металла-модификатора по механизму «горячих электронов» (англ. hot electrons) [161, 162, 163].

4.7.2. Фотодесорбция CO_2[2]

В ходе экспериментов было обнаружено, что под воздействием ультрафиолетового излучения и температуры с поверхности нанокристаллических оксидов происходит фото- и термодесорбция углекислого газа. Фотодесорбция CO_2 наблюдалась как при использовании газов-носителей, содержащих природный изотоп кислорода $^{16}O_2$, так и при использовании смеси $^{16}O_2/^{18}O_2$. Во втором случае на масс-спектрах был выявлен как $C^{16}O_2$ (m/z = 44), так и $C^{16}O^{18}O$ (m/z = 46), см. рис. 111. Сигналы от молекул $C^{18}O_2$ (m/z = 48) в масс-спектрах обнаружены не были.

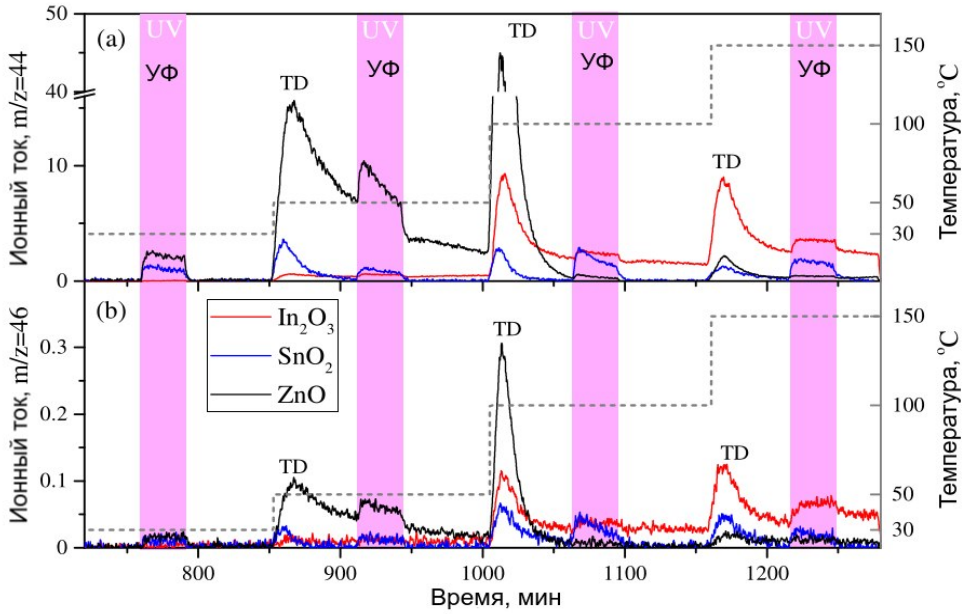


Рисунок 111. Результаты in-situ масс-спектрометрического эксперимента в части фотодесорбции CO_2 (m/z = 44, 46) для образцов нанокристаллических оксидов в гелий-кислородной смеси (15 ppm O_2). Фиолетовые участки — УФ-подсветка (30 мин), производимая на каждом из 4-х температурных этапов (30, 50, 100 и 150 °C). Термодесорбция CO_2 помечена как «TD».

Наиболее интенсивная фотодесорбция CO_2 под действием УФ-излучения и температуры наблюдается с поверхности нанокристаллического ZnO. Пики фотодесорбции наблюдаются при 30 и 50 °C, но гораздо более интенсивные пики термической десорбции наблюдаются при нагревании от 30 до 50 °C и от 50 до 100 °C. Интенсивность пиков фотодесорбции для $C^{16}O^{18}O$ и $C^{16}O_2$ соотносится как ≈1:100 при 50 °C. При температуре выше 100 °C признаки фото- и термодесорбции CO_2 практически исчезают, что означает, что поверхность практически полностью очищается от адсорбатов CO_2 за счёт термодесорбции при 100 °C.

Фотодесорбция CO_2 с поверхности нанокристаллического In_2O_3 при комнатной температуре практически не наблюдается; слабая фотодесорбция наблюдается при температуре

2 При подготовке раздела использована статья автора: Photoactivated processes on the surface of metal oxides and gas sensitivity to oxygen / A. Chizhov, **P. Kutukov**, A. Astafiev, M. Rumyantseva // Sensors. — 2023. — Vol. 23, no. 3. — P. 1055. EDN: LNKFDT. DOI: 10.3390/s23031055.

от 50 °C. В этом случае, пики термической десорбции имеют гораздо более высокую интенсивность, чем пики фотодесорбции. Интенсивность пиков фотодесорбции для $C^{16}O^{18}O$ и $C^{16}O_2$ соотносится как ≈1:60 для пика фотодесорбции при 100 °C.

Нанокристаллический SnO_2, как и In_2O_3, в целом демонстрирует слабую фотодесорбцию CO_2, но для SnO_2 наблюдается фотодесорбция CO_2 при комнатной температуре. С повышением температуры скорость фотодесорбции немного увеличивается, а также наблюдаются пики термической десорбции. Интенсивность пиков фотодесорбции для $C^{16}O^{18}O$ и $C^{16}O_2$ соотносится как ≈1:60 для пика фотодесорбции при 100 °C.

Природное изотопное отношение $C^{16}O^{18}O/C^{16}O_2$ варьируется для различных материалов и сред, и составляет ≈0.41 % или ≈1:244 [164]. Таким образом, наблюдается изотопный обмен между $^{18}O_2$ в газовой фазе и адсорбатами CO_2 на поверхности нанокристаллических оксидов. На примере ФАИОК на нанокомпозитах показано, что фотодесорбция и CO_2 и фотоадсорбция O_2 не являются следствием фотоокисения органических примесей на поверхности материалов (рис. 112). CO_2, образующийся при фотоокислении органических примесей в атмосфере, содержащей $^{18}O_2$, должен иметь состав $C^{16}O^{18}O$ (m/z = 46), однако введение в газовую смесь над образцом $^{18}O_2$ в условиях УФ-активации при температуре 150 °C (в этих условиях наблюдается как термо-, так и фотодесорбция CO_2) не приводит к росту концентрации $C^{16}O^{18}O$ на выходе из проточной ячейки.

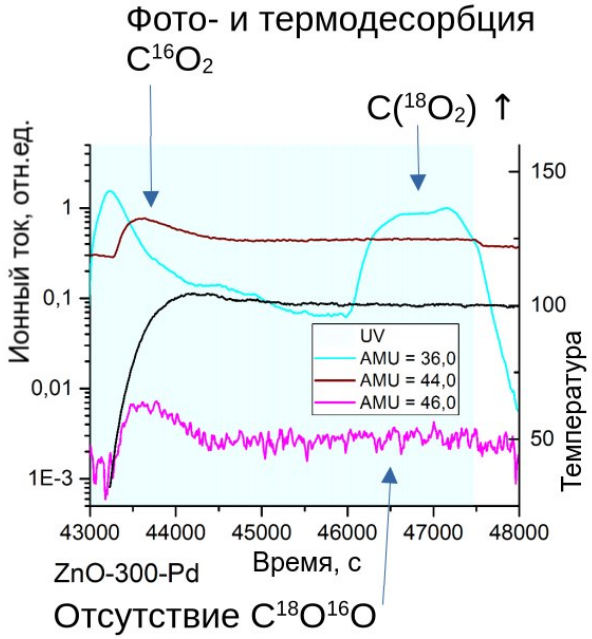


Рисунок 112. Изменение ионных токов для 36, 44 и 46 m/z в ходе эксперимента по варьированию концентрации $^{18}O_2$ в условиях УФ-активации при 100°C. Показано, что ионный ток по 46 m/z не зависит от концентрации $^{18}O_2$.

Фотодесорбция CO_2 может оказывать положительное влияние на величину сенсорного отклика и стабильность чувствительных материалов, в особенности в случае материалов основе нанокристаллического ZnO. Адсорбция атмосферного CO_2 на поверхности материала способна блокировать ряд активных центров на поверхности материала: льюисовские основные центры — при координации атомом углерода, льюисовские кислотные центры — при координации атомами кислорода, поверхностные гидроксильные группы — за счёт взаимодействия с образованием адсорбированных бикарбонат-анионов [165, 166, 167, 168, 169]. Ингибирование части активных центров ведёт к уменьшению площади активной поверхности материала и, как следствие — уменьшению величины сенсорного отклика к детектируемым газам. Фотодесорбция к освобождению активных центров, занятых CO_2, и увеличению площади активной поверхности, что ведёт к увеличению величины сенсорного отклика.

4.7.3. Взаимодействие с NO_2[3]

Масс-спектры, приводимые в данном разделе, были зарегистрированы с использованием настроек ионизатора «стандартная фрагментация» (энергия электронов ионизатора 70 эВ).

4.7.3.1. ZnO

Рассмотрим результаты, полученные для образца нанокристаллического оксида цинка методом *in-situ* масс-спектрометрии по программе «direct» (рис. 113). Ионный ток по m/z = 44 может создаваться двумя частицами: N_2O^+ *и* CO_2^+, поэтому на графиках дополнительно приведён масштабированный ионный ток по m/z = 22 $\left(CO_2^{2+}\right)$, из совпадения этих кривых следует, что в данном случае кривая m/z = 44 полностью соответствует потере CO_2 образцом, что вполне ожидаемо, учитывая метод его синтеза. К сожалению, интенсивная потеря CO_2 образцом приводит к подавлению слабого сигнала NO_2^+ (m/z = 46) изотопным дублёром $^{16}OC^{18}O$.

Что касается массовых чисел, интерпретация которых более однозначна, то, как по m/z = 32 (на графике указано 31.9, из-за небольшого дрейфа детектора), так и по m/z = 30 наблюдается уменьшение ионного тока в условиях УФ подсветки, что может указывать на фотоадсорбцию соответствующих газов.

---

3 При подготовке раздела использована статья автора:
UV-activated NO_2 gas sensing: Photoactivated processes on the surface of metal oxides / **P. Kutukov**, D. Kurtina, S. Maksimov, M. Rumyantseva // *Nanomaterials*. — 2025. — Vol. 15, no. 23. — P. 1795. EDN: PTKHUI. DOI: 10.3390/nano15231795.

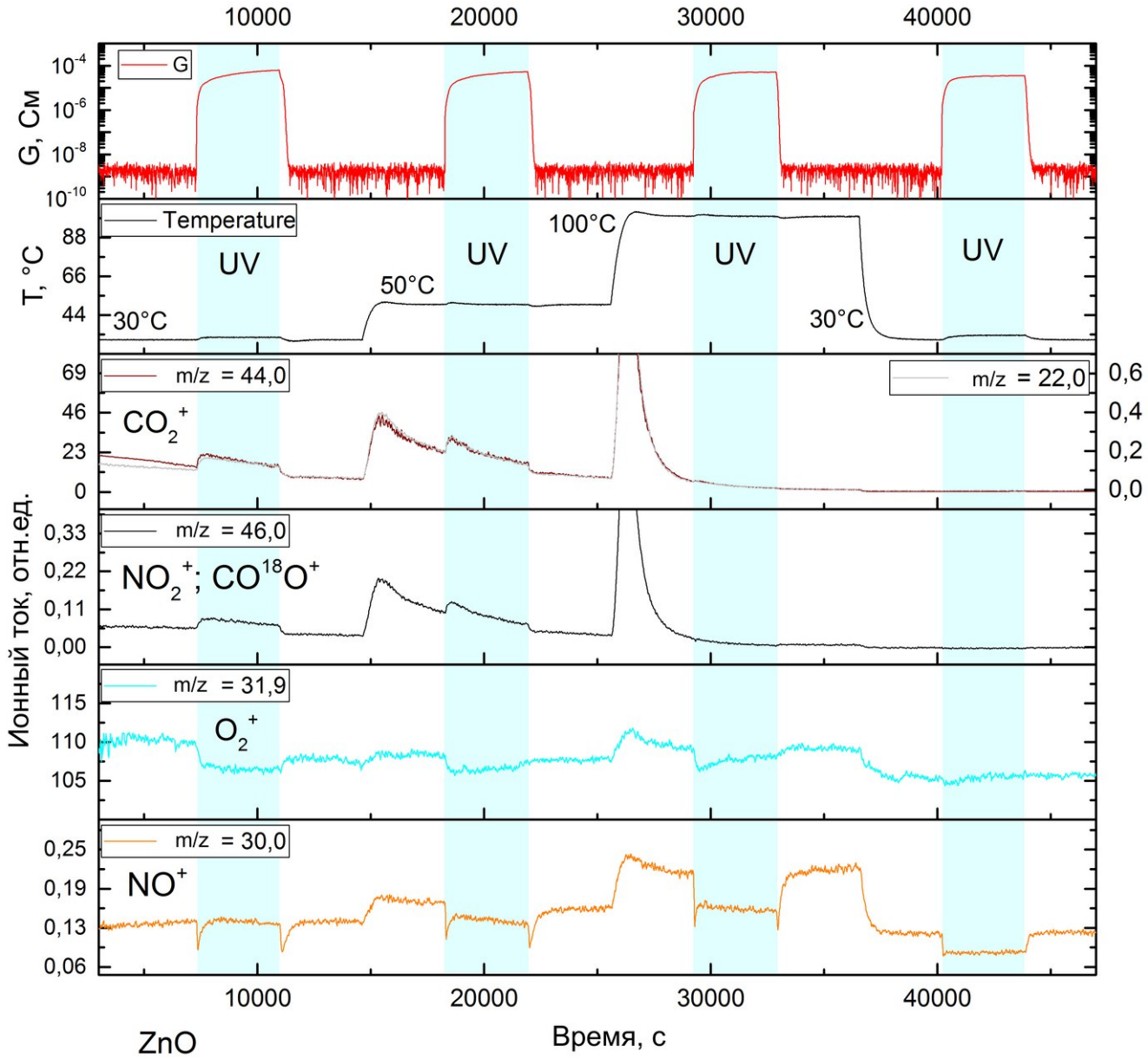


Рисунок 113. Результаты in-situ масс-спектрометрического эксперимента по программе «direct» (в атмосфере 100 ppm NO_2 в He) для образца нанокристаллического ZnO. Голубые участки соответствуют УФ-подсветке образца (UV).

Здесь следует уточнить, что понимается под термином фотоадсорбция. Хемосорбция, как и любая химическая реакция, может протекать в режиме термодинамического или кинетического контроля. Обычно в контексте фотоадсорбции подразумевают именно термодинамический контроль, то есть облучение светом приводит к изменению параметров системы так, что хемосорбция начинает протекать самопроизвольно. В нашем же случае, во-первых, следует обратить внимание на форму сигнала при УФ-облучении: для m/z = 30 изменение ионного тока имеет форму ступени, в то время как для m/z = 32 зависимость ионного тока от времени может быть описана экспоненциальной функцией. Во-вторых, следует обратиться к калибровочной зависимости по m/z = 30 (рис. 56): из неё следует, что

концентрация NO_2 на выходе из ячейки с ZnO на порядок меньше, чем в подаваемой в неё газовой смеси, в том числе в отсутствие УФ-облучения. Так как эксперимент проводится в проточной ячейке, описываемой моделью реактора идеального смешения, то в ней имеет место квазиравновесие между скоростью потока и скоростью химических реакций в ячейке. Поэтому, изменение ионного тока с формой ступени отражает изменение параметров этого квазиравновесия. Таким образом, можно заключить, что УФ-облучение осуществляет кинетический контроль поглощения NO_2 оксидом цинка, а именно ускоряет его.

При этом для кислорода наблюдается истинная фотоадсорбция. Отсутствие симметричных пиков после выключения УФ-облучения говорит о том, что десорбция соответствующих хемосорбатов в данных условиях заторможена (фотоадсорбция необратима).

Фотоадсорбция кислорода и NO_2 сопровождается значительным увеличением проводимости оксида, обусловленным фотогенерацией неравновесных носителей заряда (переходы зона-зона или экситонное поглощение с последующей диссоциацией экситонов). По окончании УФ-облучения проводимость вновь падает до значений, выходящих за пределы измерения используемого прибора, поэтому сравнивать значения проводимости до и после УФ-подсветки образцов в экспериментах по программе «direct» нельзя.

В целом, наблюдаемые эффекты укладываются в модели фотоактивируемых процессов, как описано уравнениями (54, 57-58). В то же время значимость механизма, предложенного на основе различия сродства к электрону O_2 и NO_2 (55), а также фотокаталитического механизма (59), ставится под сомнение (по крайней мере, в контексте фотоактивации).

Рассмотрим результаты экспериментов, полученных по программе «preads» (рис. 114). На полученных зависимостях ионных токов наблюдается, в целом, аналогичная картина для CO_2, O_2 и изотопного наложения сигналов NO_2^+ и $^{16}OC^{18}O^+$ на 46 m/z. Небольшое несовпадение кривых 44 m/z и 22 m/z в среде 100 ppm NO_2 в N_2, скорее всего, обусловлено изменением фрагментации при смене газа-носителя (с гелия на азот, в данном случае).

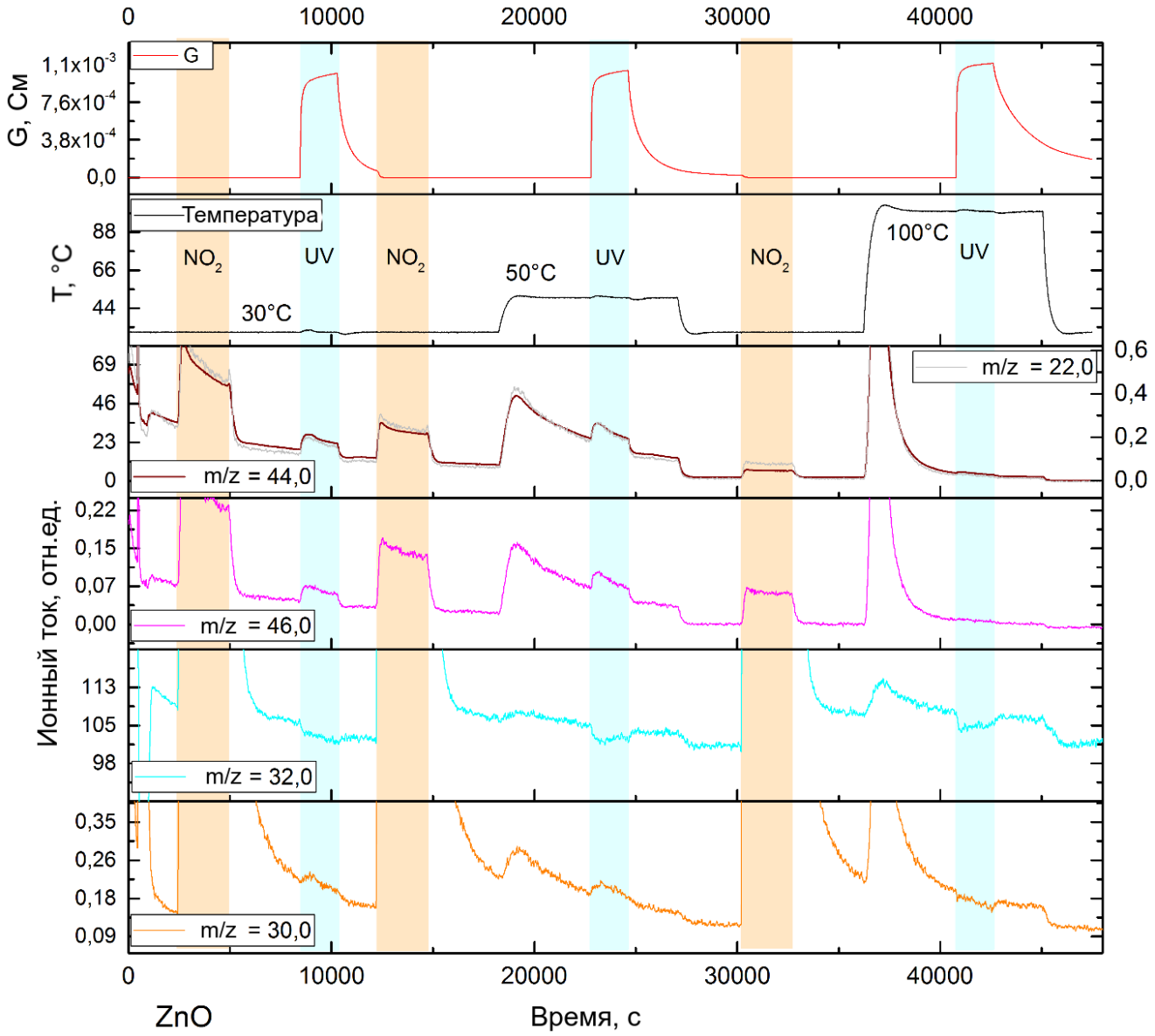


Рисунок 114. Результаты in-situ масс-спектрометрического эксперимента по программе «preads» для образца нанокристаллического ZnO.

Что касается 30 m/z и NO_2, при температурах 30 и 50°C сигнал крайне мал (по крайней мере, отклик по типу фотодесорбции на несколько порядков меньше, чем термодесорбционный при нагреве всего лишь до 50°C). Как было показано выше, наблюдаемое в масс-спектрах изменение ионного тока может отвечать как термодинамическому контролю реакции хемосорбции NO_2 — изменению направления процесса, так и кинетическому — замедлению реакции адсорбции NO_2 без изменения направления протекания реакции. Замедление реакции адсорбции не соответствует общепринятому значению термина фотодесорбция, поэтому при обсуждении масс-спектрометрии будет применяться термин «отклик по типу фотодесорбции», обозначающий рост ионного при m/z, соответствующих фрагментам NO_2.

Вместе с этим, присутствует значительный рост проводимости образцов при УФ-облучении, который вызван фотогенерацией неравновесных носителей заряда. После окончания УФ-подсветки начинается релаксация фотопроводимости, которая для экспериментов по программе «preads» характеризуется гораздо большими временными постоянными, чем для экспериментов по программе «direct», что отражает электроноакцепторный характер NO_2.

Следует сказать, что после переключения потока газовой смеси, содержащей 100 ppm NO_2 в N_2, на гелий, форма кривых ионного тока может быть обусловлена двумя факторами: характеристикой проточной ячейки и, возможно, частичной десорбцией диоксида азота (вследствие снижения его парциального давления). Из-за большой продолжительности этих процессов в момент включения УФ-подсветки концентрация NO_2 над образцом ещё не является нулевой. Поэтому эксперименты по программе «preads» можно трактовать как прямые эксперименты, только при гораздо меньшей концентрации NO_2. Этим объясняется тот факт, что при 100°C на предадсорбционных экспериментах можно видеть всё ту же фотоадсорбцию NO_2 (но слабо выраженную). Отметим, что обсуждаемый отклик носит признаки (частично) обратимого процесса (после адсорбционного пика следует подъём базовой линии), что, скорее всего, связано с малой концентрацией NO_2.

Обобщая масс-спектрометрические данные для взаимодействия ZnO с NO_2, можно заключить, что для него характерна медленная темновая адсорбция NO_2, ускоряющаяся под действием УФ излучения. Фотодесорбция не происходит даже при смене газовой атмосферы на высокочистый гелий. Таким образом, увеличение фотопроводимости ZnO обусловлено, в большей степени, фотогенерацией неравновесных носителей заряда. Фотоадсорбция кислорода, по-видимому, происходит независимо от фотоадсорбции NO_2, и обусловлена наличием кислородных дефектов. Рост температуры замедляет скорость адсорбции (смещает адсорбционное равновесие в сторону десорбции).

Перейдём к рассмотрению данных, полученных методом TR-DRIFTS. На рисунке 115 приведены ИК-спектры диффузного отражения, полученные при проведении экспериментов по программе «direct» на ZnO. Для эксперимента, проведенного при температуре 100 °C, не наблюдается качественных отличий в ИК-спектрах (только небольшие сдвиги полос поглощения, рис. 116), поэтому подробно будет обсуждаться лишь эксперимент, проведенный при 30 °C (RT). На рисунке 117 приведены разностные ИК-спектры, рассчитанные для эксперимента, проведённого при 30 °C (RT).

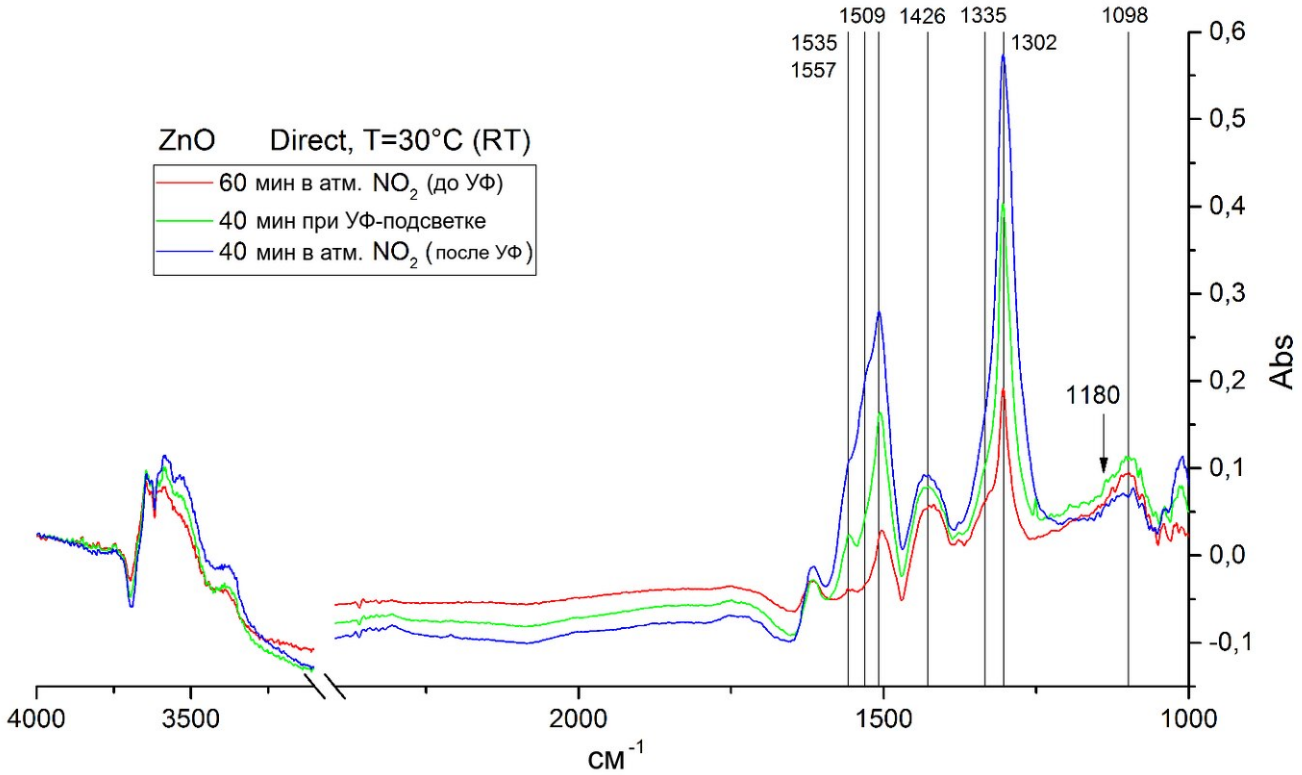


Рисунок 115. Хронологические ИК-спектры для прямого («direct») эксперимента по фотоадсорбции 100 ppm NO_2 на ZnO при температуре 30°C (RT).

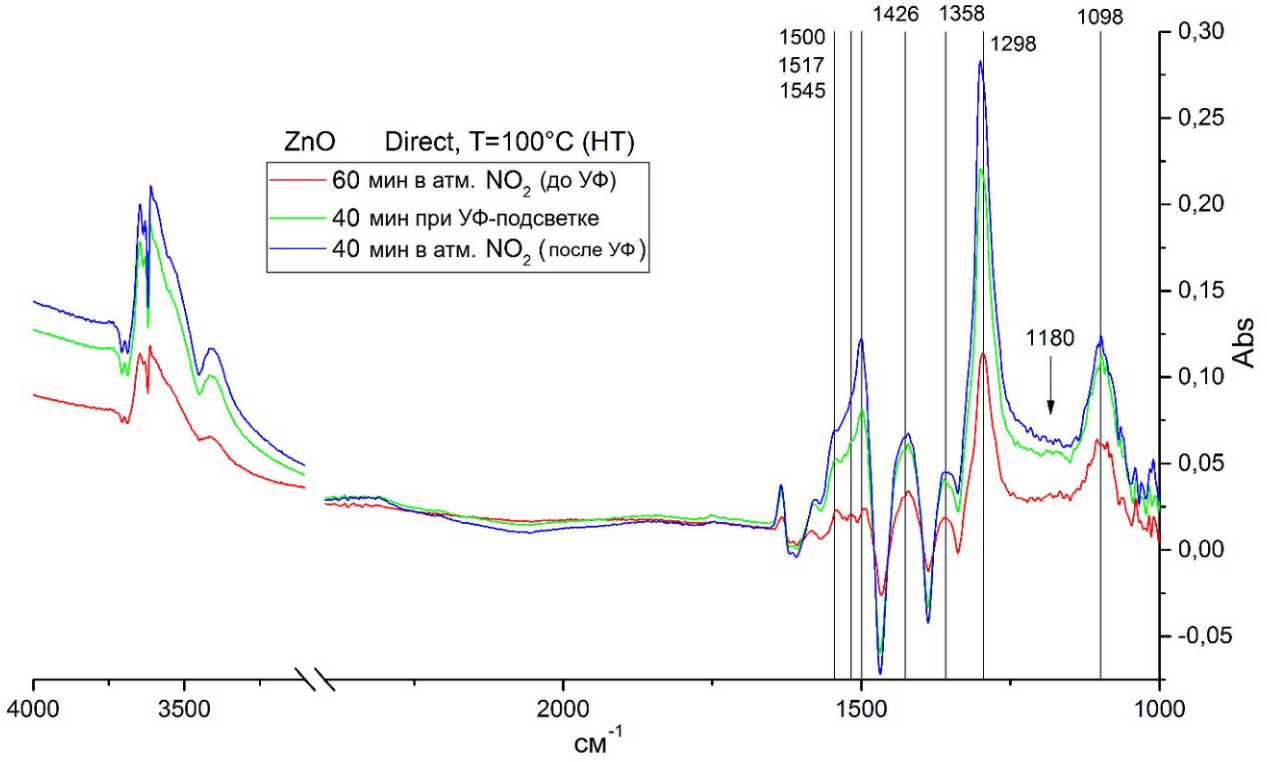


Рисунок 116. Хронологические ИК-спектры для прямого («direct») эксперимента по фотоадсорбции 100 ppm NO_2 на ZnO при температуре 100°C (HT).

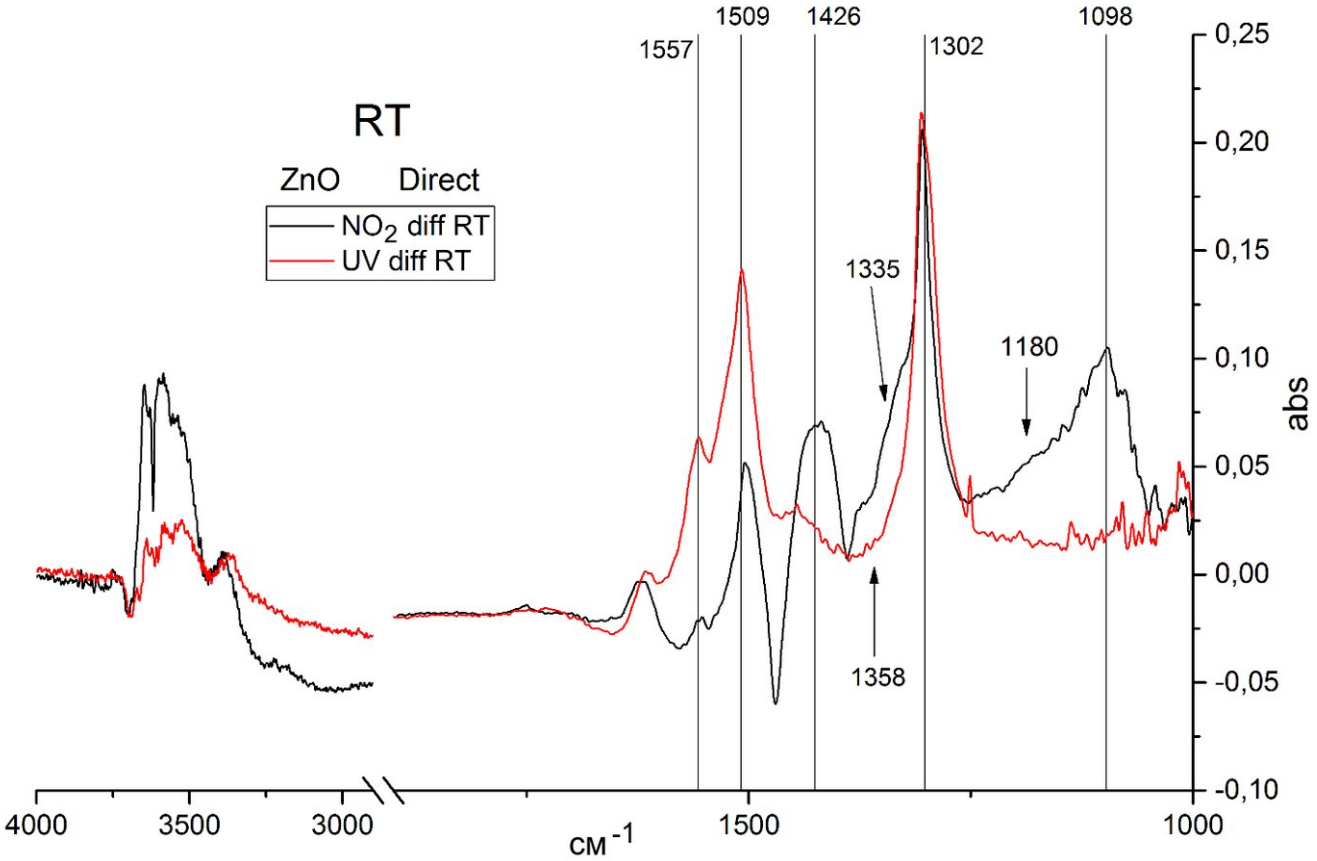


Рисунок 117. Разностные («diff») ИК-спектры для прямого («direct») эксперимента по фотоадсорбции 100 ppm NO_2 на ZnO при температуре 30°C (RT). Разностные спектры отражают изменение ИК-спектра образца в ходе темновой адсорбции NO_2 («NO_2 diff RT») и при последующей УФ-подсветке в атмосфере, содержащей NO_2 («UV diff RT»).

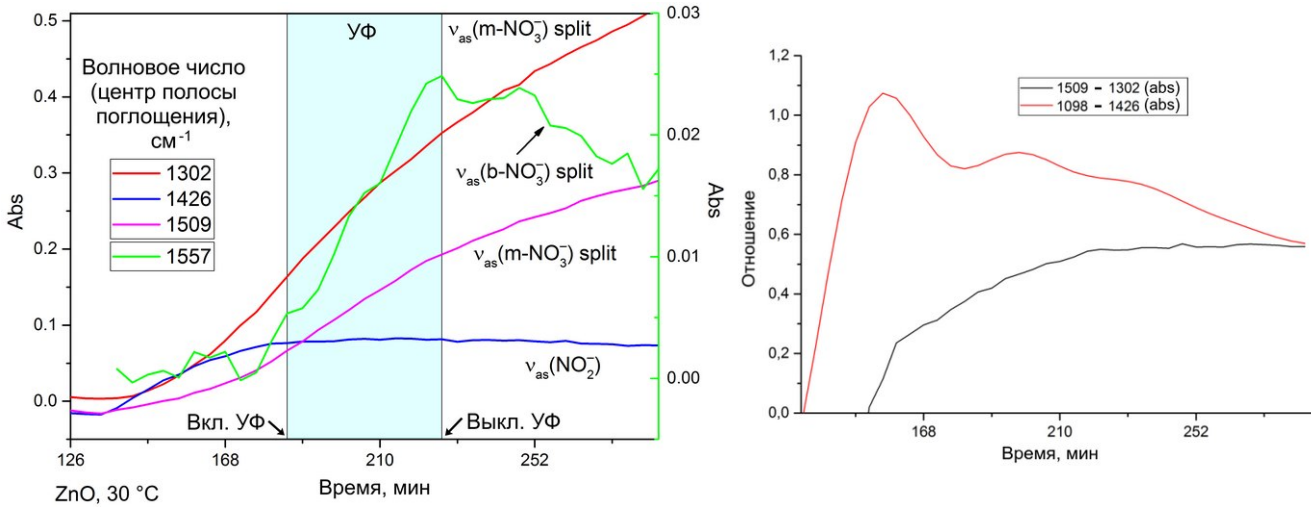
Колебательные моды, идентифицированные на основе хронологических спектров, приведены в таблице 12. Полосы поглощения в диапазоне 3700-3400 $см^{-1}$ отвечают колебаниям гидроксильных групп, а линия 1620 $см^{-1}$ – деформационным колебаниям молекул воды. Сильно уширенную линию 3100 $см^{-1}$ относят к валентным колебаниям молекул воды, адсорбированных на катионах цинка. Уширение вызвано образованием протяжённых систем сильных водородных связей с поверхностными кислородами решётки [41]. Десорбция воды, скорее всего, вызвана различным содержанием паров воды в ПГС 100 ppm NO_2 в азоте и в среде, в которой производилась предварительная подготовка для ИК-спектроскопии. Однако также возможна конкуренция H_2O и NO_2 за адсорбционные центры, при условии наличия у адсорбатов NO_2 больших энергий связи, чем для адсорбированной воды.

Таблица 12. Отнесение полос поглощения для ИК-спектров ZnO в NO_2 [90, 91, 92, 93, 95].

Линия	Идентификация
1098	$\nu_s\ NO_2^-/NO_3^-$ (1000-1100 характерны для всех симметричных мод N-O)
1180	$N,\ O\text{-}bidentate\ \ NO_2^-\ (N\text{-}O)$
1302-1294	$\nu_{as}\ NO_3^-\ split\ (Zn\text{-}O\text{-}N\ \ assym.)$
1335	$\nu_s\ NO_2^-\ nitro$
1358	$NO_2^-\ nitro$ («часто наблюдается при разложении нитро-соединений»)
1426	$\nu_{as}\ NO_2^-\ nitro$
1509	$\nu_{as}\ monodent.\ NO_3^-\ split\ (N=O\ \ assym.)$
1517-1530	$N,\ O\text{-}bidentate\ \ NO_2^-\ (N=O)$, $\nu_{as}\ monodent.\ NO_3^-\ split\ (N=O)$
1557	$\nu_{as}\ bidentate\ \ NO_3^-\ split\ (N=O)$

Как видно из таблицы 12, на поверхности ZnO можно обнаружить практически все известные адсорбаты диоксида азота. Для подтверждения идентификации колебаний, принадлежащих одному типу частиц, были построены кинетические кривые (только для наиболее интенсивных пиков, так как полное количественное описание спектра затруднительно). Для таких колебаний кинетические кривые в единицах ненормированного поглощения должны быть подобны (коэффициент подобия – отношение коэффициентов экстинкции).

Полосы поглощения разделяются на три группы: 1302 и 1509 $см^{-1}$; 1426 $см^{-1}$; 1098 $см^{-1}$. Отношение интенсивностей по 1302 и 1509 $см^{-1}$ становится равным приблизительно 1:2 через 80 минут выдержки в атмосфере NO_2 (рис. 118), тогда как отношение интенсивностей по 1426 и 1098 $см^{-1}$ не выходит на постоянное значение. Столь длинный период выхода на постоянное отношение интенсивностей для пары 1302/1509 $см^{-1}$, объясняется сложностью разложения спектра на компоненты: на начальных этапах эксперимента амплитуда этих пиков сравнима с дрейфом базовой линии. Как следует из отнесения полос поглощения, пропорциональность должна была бы наблюдаться для трёх полос, соответствующих нитрат-аниону: 1509, 1302 и 1098 $см^{-1}$. Отсутствие пропорциональности для полосы 1098 $см^{-1}$ можно объяснить тем, что эта полоса образована наложением нескольких близких по частоте симметричных мод валентных колебаний (как нитратов разной координации, так и нитритов), которые, как правило, имеют гораздо меньшую интенсивность, чем соответствующие асимметричные моды. То есть, эти полосы недостаточно разрешены для достоверного количественного описания.



(а) **(б)**

Рисунок 118. Кинетические кривые, рассчитанные на основе данных ИК-спектроскопии в прямых («direct») экспериментах по фотоадсорбции 100 ppm NO_2 на ZnO, для наиболее интенсивных полос поглощения (а), и эволюция их отношений (б).

На кинетических кривых изменения интенсивностей колебаний в спектрах (рис. 118), полученных по программе «direct», также можно обнаружить дополнительные особенности. Во-первых, при УФ-облучении резко ускоряется рост поглощения для полосы 1557 $см^{-1}$, которая соответствует бидентатным нитратам. Во-вторых, рост интенсивности полосы 1426 $см^{-1}$ (нитро-соединения) выходит на плато за 40 минут экспозиции в NO_2, что коррелирует с поведением проводимости образцов ZnO в аналогичных условиях (рис. 113, 114). В-третьих, при УФ-облучении скорость адсорбции диоксида азота с образованием монодентатных нитратов не изменяется, что также видно и по разностным спектрам (рис. 117).

На хронологических спектрах при УФ-облучении, полученных по программе «preads» (рис. 119-120), наблюдается сильный дрейф базовой линии, отвечающий (согласно модели Друде [170]) увеличению концентрации свободных носителей заряда. Этот дрейф происходит крайне неравномерно в области частот 1200-1700 $см^{-1}$, что может быть вызвано особенностями плотности электронных состояний на поверхности оксида. Такое изменение спектров не может отражать десорбцию NO_2, так как после окончания УФ-облучения наблюдается релаксация спектра к исходному виду. Скорость релаксации существенно возрастает с ростом температуры (рис. 120).

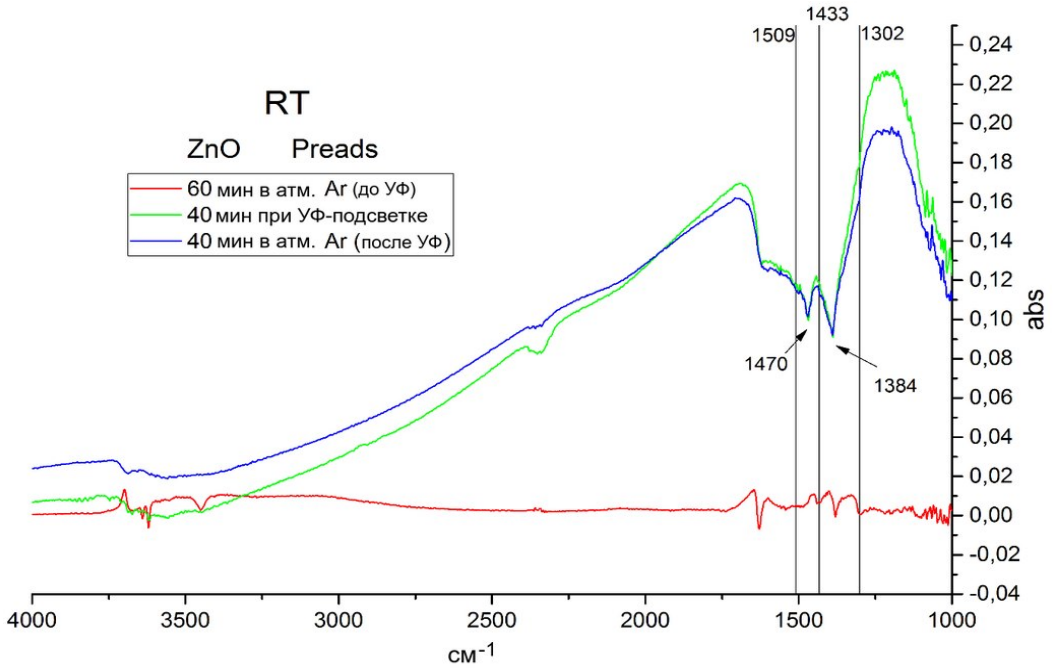


Рисунок 119. Хронологические ИК-спектры для предадсорбиционного («preads») эксперимента по фотоадсорбции 100 ppm NO_2 на ZnO при температуре 30°C (RT).

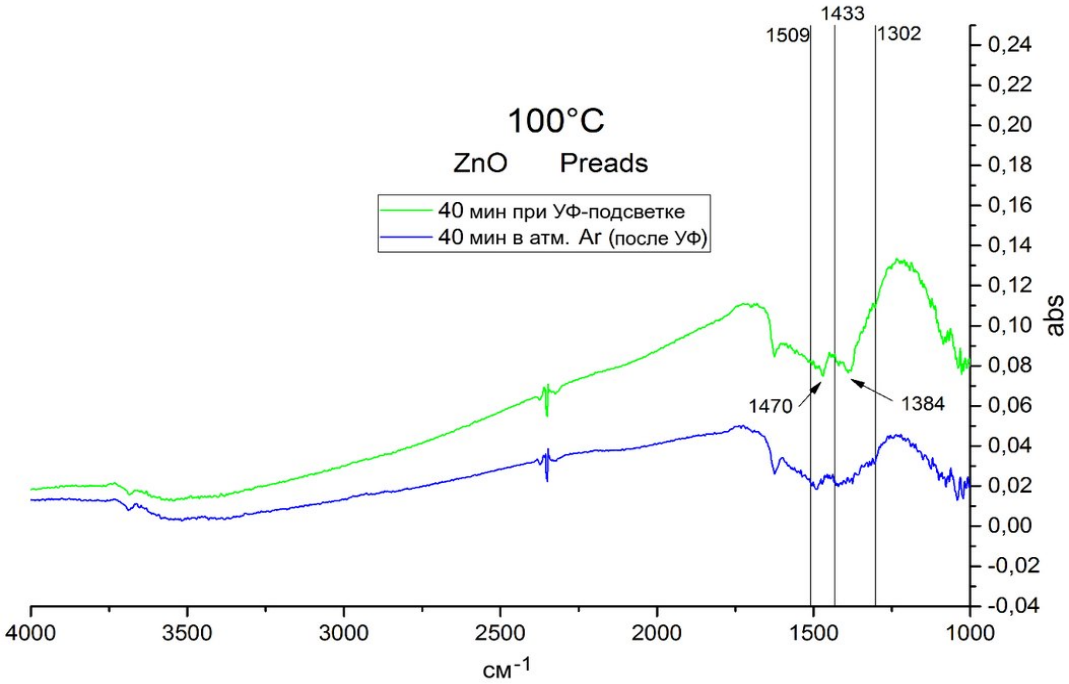


Рисунок 120. Хронологические ИК-спектры для предадсорбиционного («preads») эксперимента по фотоадсорбции 100 ppm NO_2 на ZnO при температуре 100°C (HT).

Помимо стандартных программ, для ZnO был снят спектр после нагрева образца, поглощавшего диоксид азота в течение 4 часов, до 150°C, чтобы убедиться в термической десорбции NO_2 (рис. 121). Из него следует, что при 150°C уменьшается содержание на поверхности монодентатных нитрат-анионов и нитро-групп. При этом растёт содержание бидентатных или мостиковых (сдвиг полосы 1302 $см^{-1}$ вправо) нитрат-анионов, а также, по-видимому, нитрит-анионов (1220 $см^{-1}$). Исходя из уменьшения интенсивности поглощения

симметричной моды (1098 $см^{-1}$), можно заключить, что часть адсорбатов десорбируется, а часть – меняет координацию.

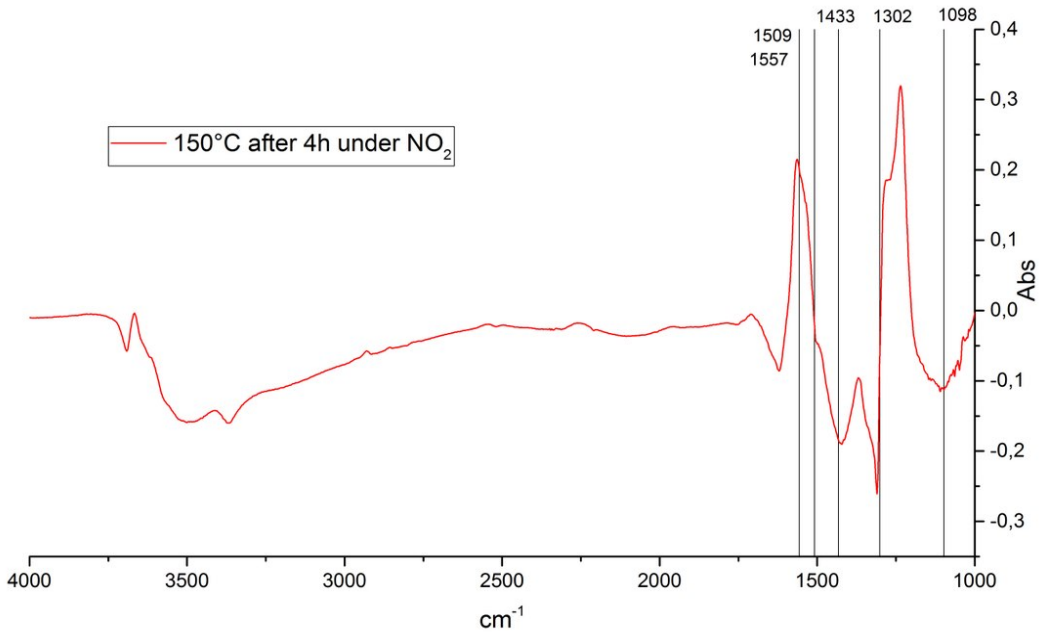


Рисунок 121. Хронологический ИК-спектр термодесорбции NO_2 с поверхности ZnO при температуре 150°C.

Анализ содержания оксидов азота в газовой смеси, выходящей из проточной ячейки, в ходе ИК-спектроскопических экспериментов с установленным в ней образцом нанокристаллического ZnO, подтверждает ускорение адсорбции NO_2 на ZnO под действием УФ-облучения (рис. 122). Также в выходящих газах наблюдается небольшой рост концентрации NO, что обусловлено его выделением в реакциях обрыва цепи (61).

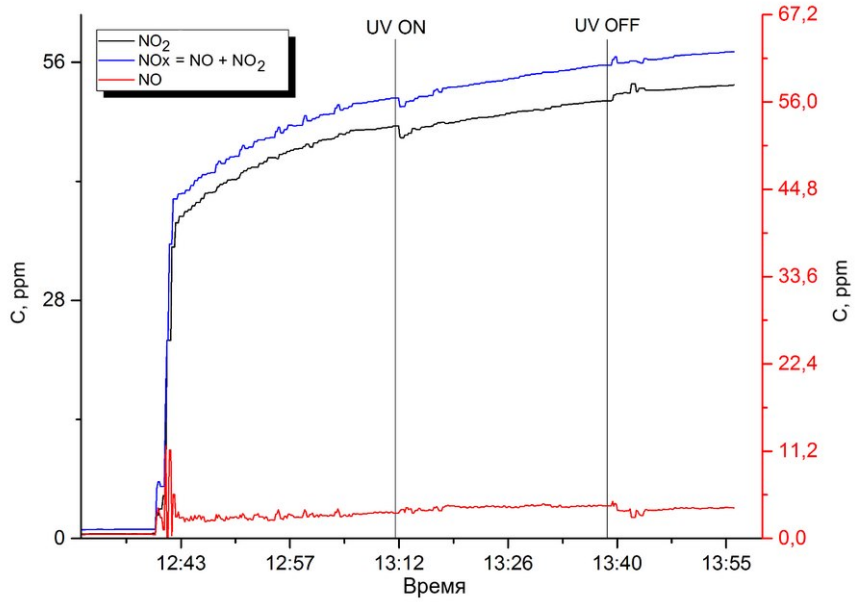


Рисунок 122. Анализ (при помощи NO_x-анализатора) содержания оксидов азота в газовой смеси, выходящей из проточной ячейки в ходе ИК-спектроскопических экспериментов, для прямого («direct») эксперимента на ZnO при температуре 30 °C (RT).

Полученные при помощи NO_x-анализатора результаты подтверждают предположение о непрерывной, долговременной, темновой адсорбции диоксида азота на ZnO. На рисунке 123 представлен эксперимент, в котором тигель с образцом ZnO вынимали из ячейки для TR-DRIFTS и вновь помещали в неё, при этом записывая концентрации NO и NO_2 в выходящей из неё газовой смеси. Как видно, существует разность (ΔC) между концентрацией NO_2 на входе ячейки (100 ppm) и стационарной концентрацией NO_2 на выходе из неё. Закон сохранения вещества, в приложении к модели РИС, можно записать как (93):

$$\frac{dC}{dt} = -s\frac{d\theta}{dt} + \frac{w}{V}\left(C_0 - C(t)\right) = 0 \quad (93),$$

где t — время, $C(t)$ — объёмная концентрация NO_2 на выходе проточной ячейки, s — эффективная площадь образца, θ — степень покрытия поверхности образца адсорбатом, w — объёмная скорость потока газовой смеси через проточную ячейку, V — объём проточной ячейки, C_0 — концентрация NO_2 на входе в проточную ячейку. Заметим, что первый член суммы в выражении (93) отражает скорость реакции адсорбции (r_{ads}), тогда разность ΔC можно выразить как (94):

$$\Delta C = -\frac{sV}{w} r_{ads} \quad (94).$$

Это выражение справедливо для любого эксперимента, в котором проточная ячейка работает в режиме РИС, т. е. оно применимо и к результатам *in-situ* масс-спектрометрии, рассмотренным ранее. Подчеркнём, что разность ΔC находится в прямой связи со скоростью реакции адсорбции (через геометрические параметры реактора и образца).

Как видно из рисунка 123, когда тигель с образцом ZnO присутствует в проточной ячейке, разность ΔC отлична от нуля. И наоборот, когда тигель с образцом вынут из ячейки, ΔC обращается в 0. Это означает, что процесс адсорбции NO_2 продолжается в течение многих часов ($\gg 8$ ч) при полной площади поверхности образца ≈ 0.4 м^2 (в ИК-спектроскопическом эксперименте для ZnO). В масс-спектрометрическом эксперименте используется большее количество образца (полная площадь поверхности ≈ 1 м^2) и меньшая скорость потока (12 мл/мин), чем в эксперименте с NO_x-анализатором. Благодаря этому разность ΔC, наблюдаемая в результатах в масс-спектрометрических экспериментах с ZnO (рисунок 113), гораздо более выражена, чем на рисунках 122-123.

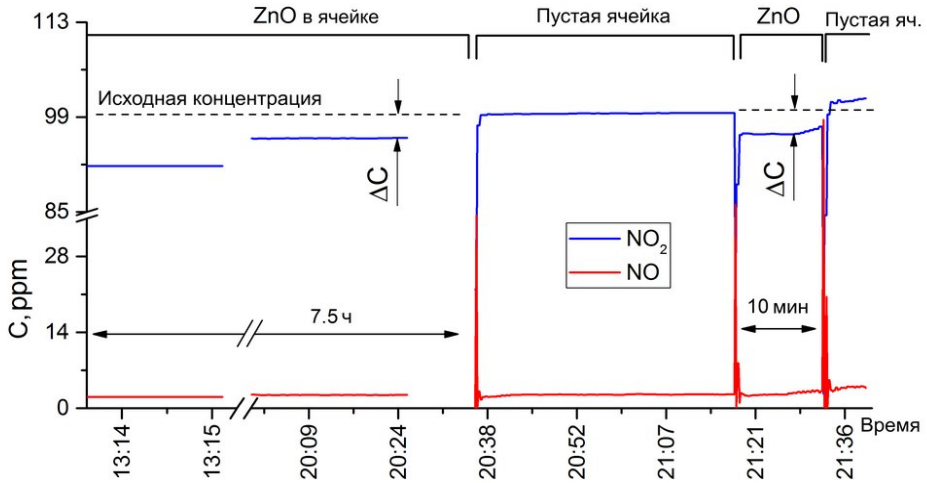


Рисунок 123. Анализ (при помощи NO_x-анализатора) содержания оксидов азота в газовой смеси, выходящей из проточной ячейки, используемой для ИК-спектроскопических экспериментов, в ходе эксперимента с долговременной адсорбцией NO_2 (100 ppm) на нанокристаллическом ZnO. На рисунке показаны временные интервалы, в течение которых тигель с образцом ZnO находился внутри ячейки, или наоборот, был вынут из ячейки.

В целом, по данным in-situ масс-спектрометрии и in-situ ИК-спектроскопии для нанокристаллического ZnO было установлено следующее:

УФ-облучение приводит к росту приповерхностной концентрации свободных носителей заряда;
УФ-облучение не приводит к десорбции адсорбатов диоксида азота с поверхности ZnO;
Длительная темновая адсорбция NO_2 происходит с образованием преимущественно нитрат-анионов;
Вероятно, только адсорбция NO_2 с образованием нитро-соединений происходит с переносом заряда и определяет изменение проводимости ZnO (что согласуется с литературными данными [171]);
Фотоактивация ускоряет адсорбцию диоксида азота на ZnO в форме бидентатных нитрат-анионов.

4.7.3.2. In_2O_3

Результаты *in-situ* масс-спектрометрического эксперимента по прямой программе («direct») для чистого нанокристаллического оксида индия (III) представлены на рисунке 124. Оксид индия, как и оксид цинка, содержит некоторое количество адсорбированного диоксида углерода и демонстрирует термическую десорбцию и фотодесорбцию CO_2. Тем не менее, в случае оксида индия, интенсивность процессов десорбции CO_2 в ≈40 раз меньше, чем в случае ZnO, благодаря чему становится возможно отнести большую часть ионного тока при m/z = 46 к NO_2^+. В отличие от ZnO, нанокристаллический In_2O_3 демонстрирует отклик на УФ-облучение, казалось бы, соответствующий фотодесорбции NO_2. Однако, принимая во внимание калибровочную зависимость (рис. 56) и следуя логике рассуждений, изложенных ранее для ZnO, можно заключить, что данный отклик является результатом замедления реакции

адсорбции при УФ-облучении. Как и в случае ZnO, температура смещает адсорбционное равновесие в сторону десорбции. При повышении температуры до 100 °C форма кривой, соответствующей ионному току m/z = 32, который приписывается O_2^+, становится подобной изменениям ионного тока NO^+ и NO_2^+ (m/z = 30, 46). Это позволяет предположить, что при повышенных температурах может происходить истинная фотодесорбция адсорбатов, содержащих избыток кислорода (например, нитратов [172]), или, по крайней мере, механизм процесса изменяется.

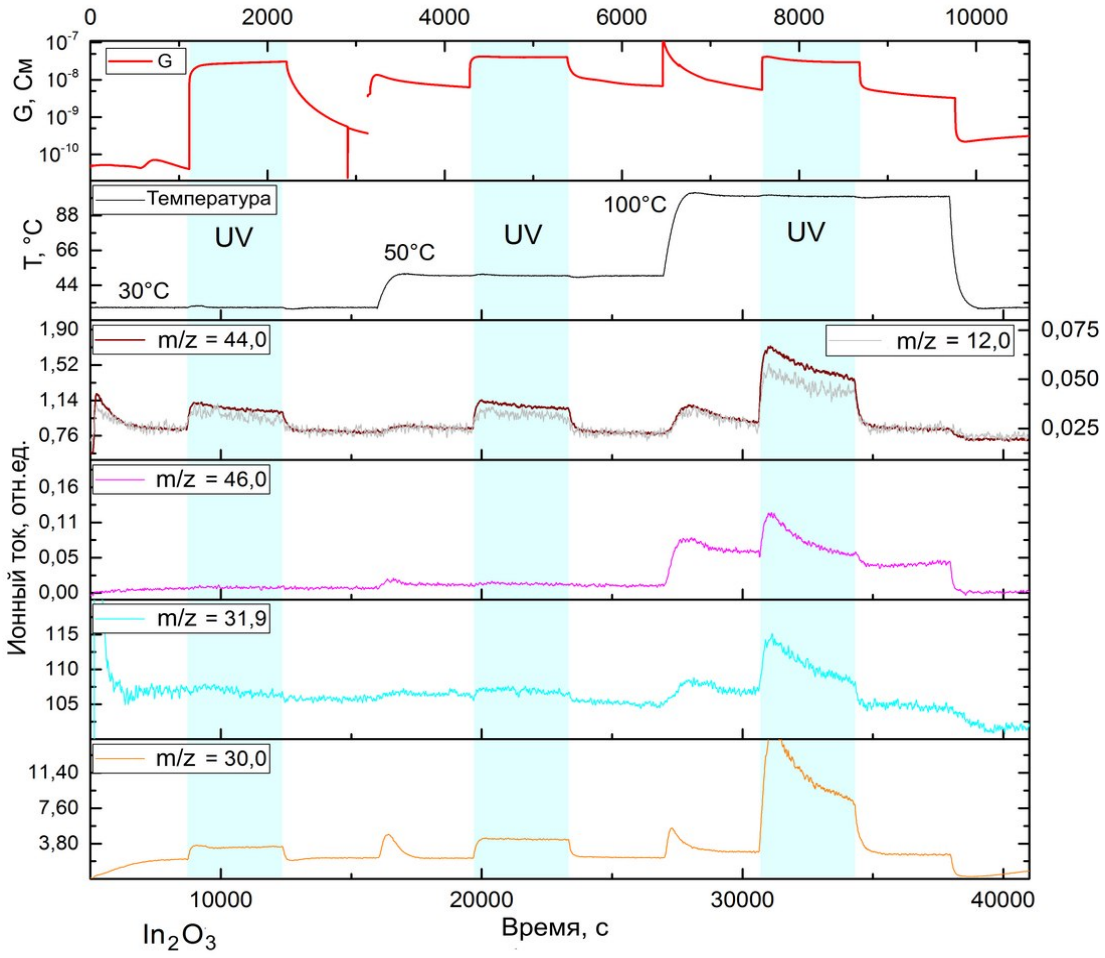


Рисунок 124. Результаты in-situ масс-спектрометрического эксперимента по программе «direct» (в атмосфере 100 ppm NO_2 в He) для образца нанокристаллического In_2O_3.

Увеличение проводимости образца при УФ-облучении происходит, главным образом, за счет фотогенерации неравновесных носителей заряда, и прекращается после выключения УФ-подсветки образца из-за рекомбинации неравновесных носителей и, возможно, локализации электронов в ходе непрерывной ионосорбции NO_2 [83]. Увеличение температуры образца (с 30 °C до 50 °C) приводит к увеличению проводимости (в темновых условиях) в соответствии со статистикой Ферми-Дирака для носителей заряда в полупроводниках [29]. Дальнейшее повышение температуры, однако, приводит к противоположному эффекту: появляется слабая отрицательная тенденция, которую можно объяснить уменьшением времени жизни носителей.

Для экспериментов по программе «preads» (рис. 125) характерна, в целом, та же картина, что и для экспериментов по программе «direct»: наблюдается отклик по типу фотодесорбции, интенсивность которого возрастает при нагревании до температуры 100 °C. График проводимости не так точно синхронизован с графиками ионного тока, как ранее, из-за небольшого изменения временных параметров между экспериментами (больше времени отводится на релаксацию после УФ-облучения и после нагрева, проводимость записана в отдельном эксперименте).

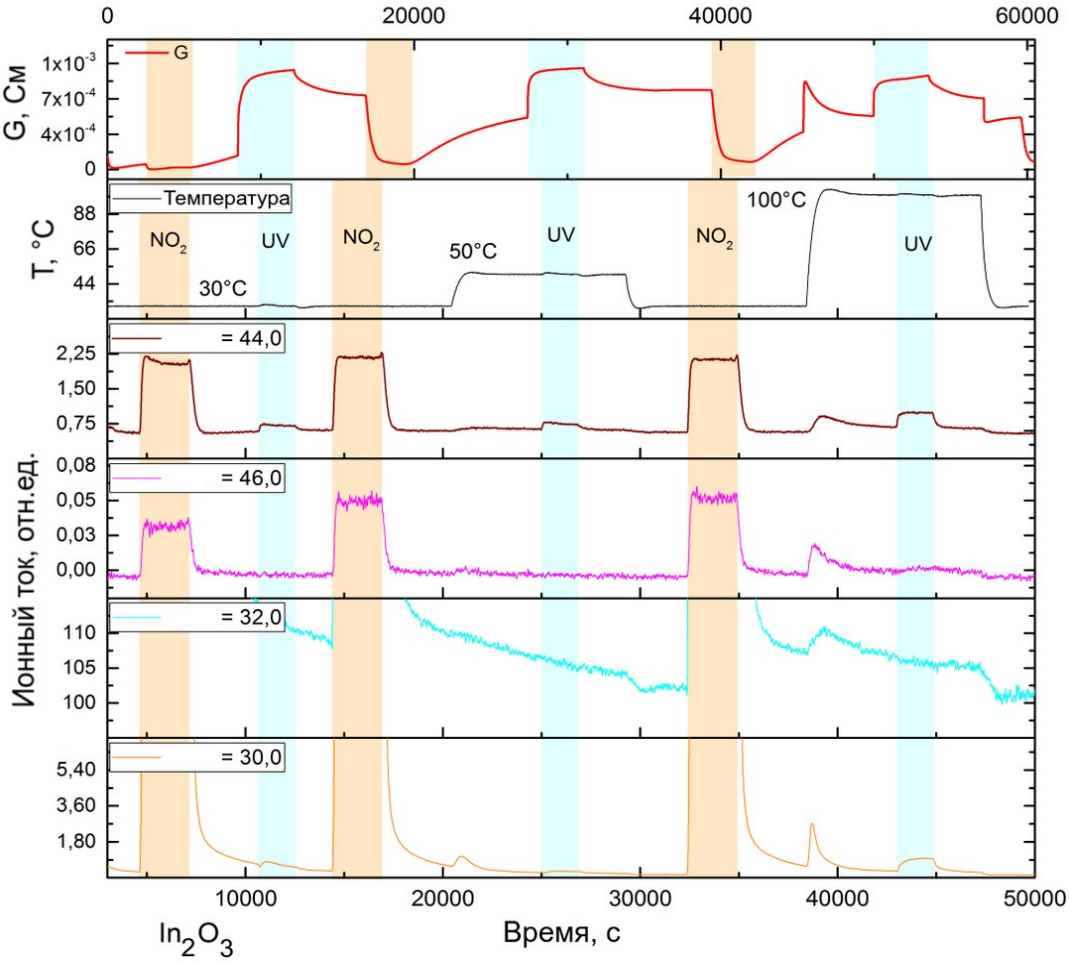


Рисунок 125. Результаты in-situ масс-спектрометрического эксперимента по программе «preads» для образца нанокристаллического In_2O_3.

Медленный рост проводимости после смены атмосферы с газовой смеси 100 ppm NO_2 в гелии на гелий (до УФ-облучения) предполагает медленную десорбцию NO_2 вследствие уменьшения его парциального давления и смещения адсорбционного равновесия. К тому же выводу можно прийти, если сравнить участки кривых изменения ионного тока m/z = 30 для ZnO и In_2O_3, отвечающие продувке ячейки гелием после «предадсорбции» NO_2 (рис. 126): время полувыведения для In_2O_3 больше, чем для ZnO.

Для сравнения на рисунке 126 приведена дополнительная кривая, соответствующая аналитическому выражению (95) для характеристики реактора идеального смешения (РИС, CSTR).

$$C(t) = C_{noise} + C_0 \exp\left(-\frac{w}{V}t\right), \quad w - объёмная\ скорость\ потока \qquad (95)$$

Кривая аналитической зависимости разделяет экспериментальные кривые на два участка. Первый участок, соответствующий условию $\left|\frac{dC(эксп.)}{dt}\right| > \left|\frac{dC(теор.)}{dt}\right|$, отвечает режиму высокой остаточной концентрации NO_2, для которого характерна адсорбция остаточного NO_2 (в особенности на ZnO), что и приводит к более быстрому спаду кривой ионного тока, чем предсказывает теория. Второй участок, соответствующий условию $\left|\frac{dC(эксп.)}{dt}\right| < \left|\frac{dC(теор.)}{dt}\right|$, отвечает режиму низкой остаточной концентрации NO_2, для которого характерна медленная десорбция диоксида азота.

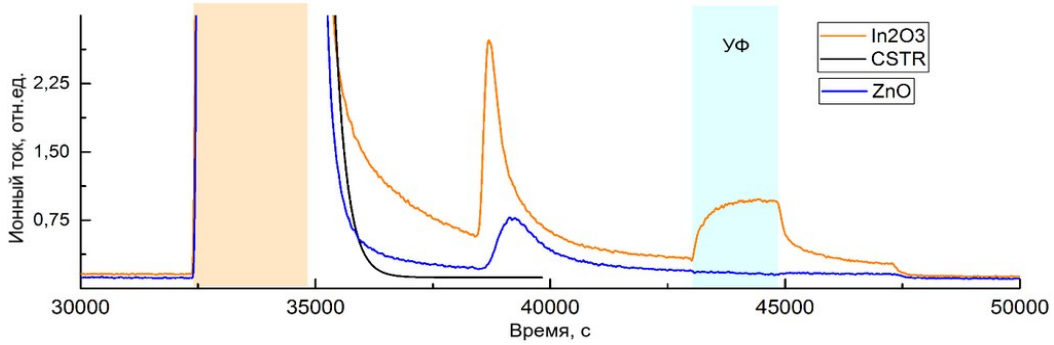


Рисунок 126. Сравнение результатов in-situ масс-спектрометрического эксперимента по программе «preads» (показан только этап при 100 °C) для образцов ZnO и In_2O_3 с расчётной кривой (CSTR), отражающей характеристику РИС.

Результаты *in-situ* ИК-спектроскопии для оксида индия слабо отличаются от таковых для оксида цинка (табл. 13): доминирующими адсорбатами являются моно- и бидентатные нитрат-анионы. Присутствует небольшое количество нитро-групп, нитрит-анионов.

Таблица 13. Отнесение полос поглощения для оксида индия в NO_2 [90, 91, 92, 93].

Линия	Отнесение
1240	$\nu_s\ N,O\text{-}bidentate\ NO_2^-\ (N=O)$
1290	$\nu_{as}\ NO_3^-\ split\ (Zn\text{-}O\text{-}N\ assym.)$
1320	$\nu_s\ NO_2^-\ nitro$
1426	$\nu_{as}\ NO_2^-\ nitro$
1528	$\nu_{as}\ monodent.\ NO_3^-\ split\ (N=O\ assym.)$
1553-1574	$\nu_{as}\ N,\ O\text{-}bident.\ NO_2^-\ (N=O), \nu_{as}\ bident.\ NO_3^-\ split\ (N=O)$
1602	$\nu_{as}\ NO_2(ads.)$

Дифференциальные спектры TR-DRIFTS (рис. 127) подтверждают, что наблюдаемый в масс-спектрометрических экспериментах отклик по типу фотодесорбции при комнатной температуре на самом деле обусловлен лишь уменьшением скорости адсорбции NO_2 на поверхности оксида. На *дифференциальных* спектрах нет признаков десорбции, т. е. нет «отрицательных» пиков. Рассмотрев два дифференциальных спектра, соответствующих 5-ти и 60-ти минутам воздействия на образец атмосферы, содержащей 100 ppm NO_2, можно выделить две стадии адсорбции NO_2, при этом полоса поглощения 1602 $см^{-1}$, появляющаяся первой, отнесена к физически адсорбированному NO_2 на основе ее близости к таковой для газообразного NO_2 (1612-1618 $см^{-1}$) [93, 95]. Полоса поглощения 1602 $см^{-1}$ быстро начинает перекрываться с высокоэнергетическими компонентами дублетов, принадлежащих колебаниям нитратов, тем не менее в первые минуты эксперимента эта полоса является чётким синглетом, как и ожидается для NO_2. Небольшое смещение полосы поглощения в область больших длин волн, по сравнению с газообразным NO_2, происходит в результате взаимодействия молекулы NO_2 со слоями адсорбированной воды и/или гидроксильными группами, что увеличивает длины химических связей в молекуле NO_2. Интенсивный дрейф базовой линии при воздействии на образец NO_2 и УФ-облучения можно объяснить изменением концентрации свободных носителей заряда, приводящим к изменению отражательной способности образца согласно модели Друде [173].

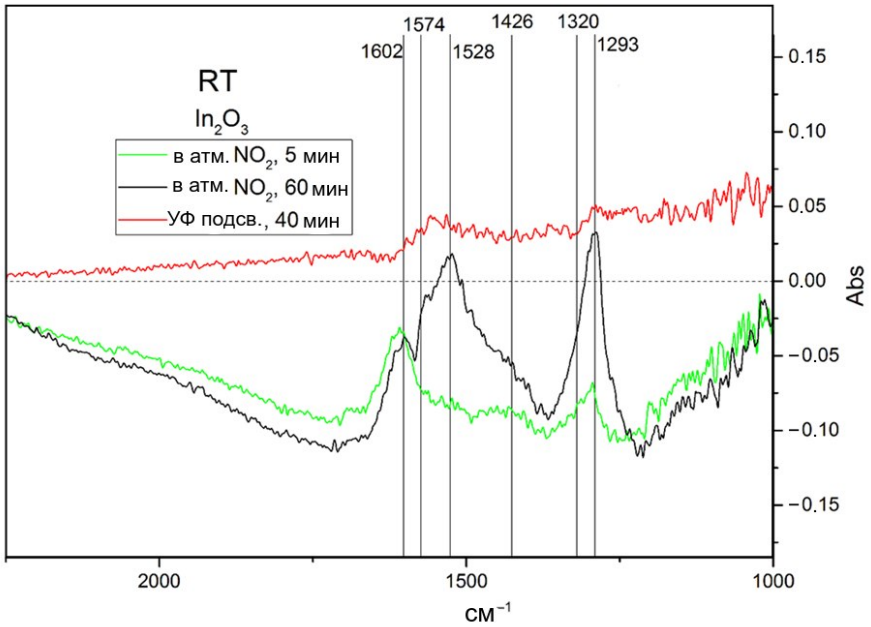


Рисунок 127. Дифференциальные (разностные, diff) ИК-спектры для прямого («direct») эксперимента по фотоадсорбции 100 ppm NO_2 на In_2O_3 при температуре 30°C (RT).

Спектры TR-DRIFTS, полученные при повышенных температурах (100 °C, рис. 128), не содержат никаких признаков УФ-активируемой десорбции каких-либо из адсорбатов диоксида

азота с поверхности нанокристаллического оксида индия. Аналогично случаю нанокристаллического ZnO, рассмотренному ранее, поверхностные нитрат-анионы, образующиеся в результате ионосорбции NO_2, претерпевают изменение координации с монодентатной на бидентатную. Это говорит в пользу гипотезы фотокаталитического разложения NO_2 на поверхности In_2O_3 при повышенных температурах (реакция 59).

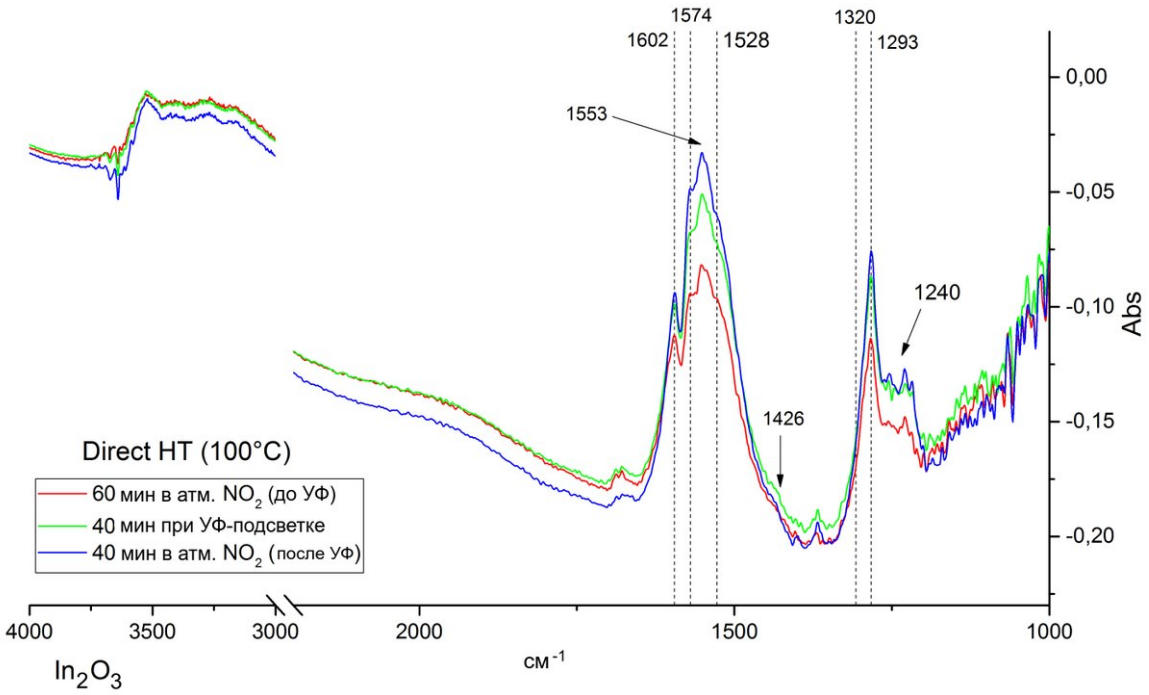


Рисунок 128. Хронологические ИК-спектры для прямого («direct») эксперимента по фотоадсорбции 100 ppm NO_2 на In_2O_3 при температуре 100°C (HT).

Разностные спектры, полученные по программе «preads» (рис. 129), указывают на медленную десорбцию нитрат-анионов при понижении парциального давления NO_2 (этап «60 min under Ar»), ускоряющуюся с ростом температуры, что согласуется с данными *in-situ* масс-спектрометрии. Однако на них даже при 100°C не наблюдаются изменения, которые можно отнести к эффекту фотодесорбции. Пики с отрицательной интенсивностью, присутствующие на разностных спектрах этапов УФ-облучения, сравнимы с таковыми на разностных спектрах, полученных в условиях продувки аргоном, и скорее всего тоже являются следствием десорбции за счёт снижения парциального давления (что, ожидаемо, смещает адсорбционное равновесие). Возможно, наблюдаемая на *in-situ* масс-спектрах (рис. 125, 126) фотодесорбция характерна для слабо связанных интермедиатов хемосорбции, таких как «физически адсорбированный NO_2», о котором шла речь ранее. Тогда, ввиду значительно меньшей площади поверхности образцов, помещаемых в ячейку для DRIFTS, эти интермедиаты могут успевать полностью десорбироваться во время продувки аргоном.

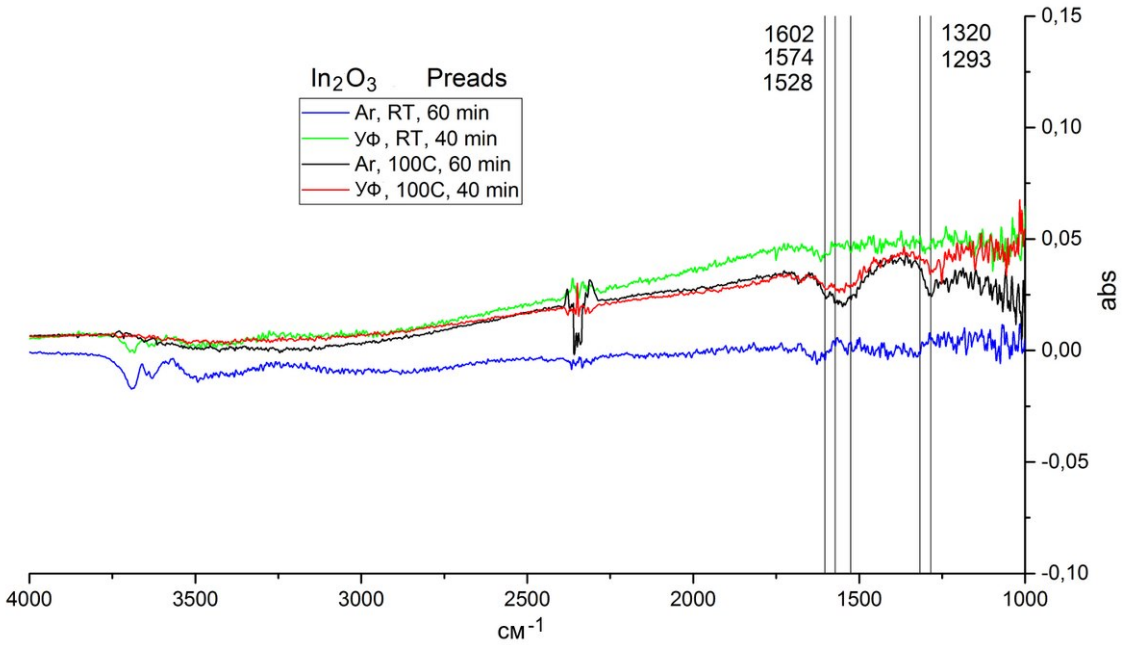


Рисунок 129. Дифференциальные (разностные, diff) ИК-спектры для предадсорбционного («preads») эксперимента по фотоадсорбции 100 ppm NO_2 на In_2O_3 при температурах 30 °C (RT) и 100 °C.

Обобщая данные *in-situ* масс-спектрометрии и *in-situ* ИК-спектроскопии для оксида индия, можно сделать следующие выводы:

УФ-облучение замедляет адсорбцию диоксида азота в форме нитратов на поверхности оксида при низких температурах;
Удалось обнаружить интермедиат адсорбции – «физически адсорбированный NO_2»;
Нагревание до 100°C приводит к изменению координации нитро-групп и появлению бидентатных N,O-координированных нитро-групп/нитрит-ионов;
При высоких температурах, вероятно, происходит фотокаталитическое разложение NO_2 на поверхности оксида.

4.7.3.3. SnO_2

Результаты *in-situ* масс-спектрометрического эксперимента по прямой программе («direct») для нанокристаллического SnO_2 представлены на рисунке 130. Нанокристаллический диоксид олова, также как и ZnO и In_2O_3, содержит некоторое количество адсорбированного диоксида углерода на поверхности, что приводит к перекрыванию ионных токов $CO^{18}O^+$ и NO_2^+ (m/z = 46). В этом случае перекрывание значительное, однако, все же, можно отметить особенность, возникающую в интервале температур 50-100 °C, которая была не характерна для ранее рассмотренных оксидов: выраженное уменьшение ионного тока, соответствующего NO_2^+ (m/z = 46), при 100 °C при УФ-облучении. Одновременно наблюдается увеличение ионного тока, соответствующего NO^+ (m/z = 30), при этом ионный ток, генерируемый O_2^+ (m/z = 32), по-видимому, сбалансирован двумя противоположными процессами: фотоадсорбцией кислорода и фото-диссоциацией NO_2. Истинная фотодесорбция NO_2 также возможна при 50 °C.

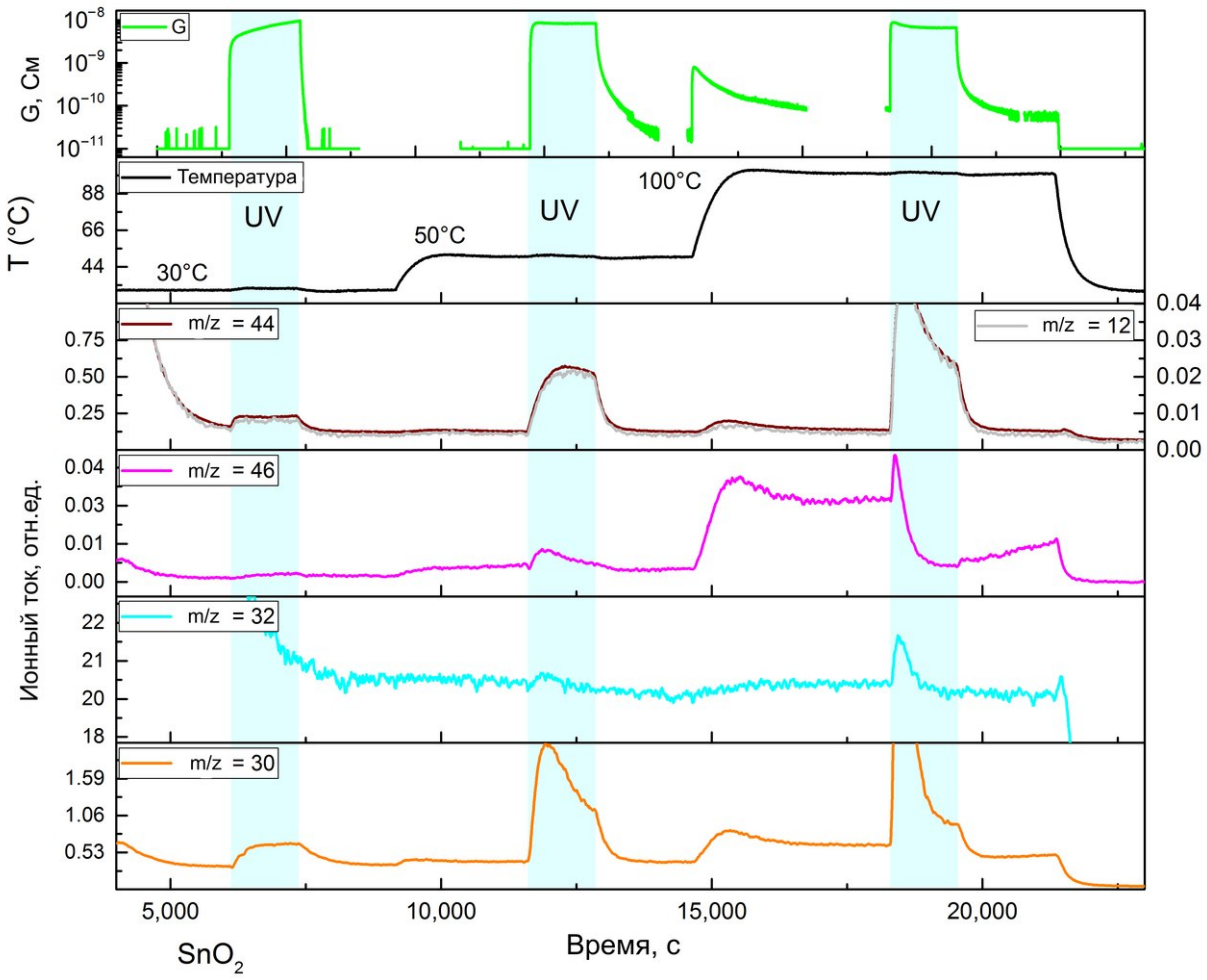


Рисунок 130. Результаты in-situ масс-спектрометрического эксперимента по программе «direct» (в атмосфере 100 ppm NO_2 в He) для образца нанокристаллического SnO_2.

В рассмотренном ряду ZnO-In_2O_3-SnO_2 усиливается эффект подавления темновой адсорбции NO_2 при повышении температуры. Особенно сильно он проявляется для оксида олова: при 100 °C ионный ток m/z = 30 (согласно калибровочной зависимости на рисунке 56) практически соответствует концентрации используемой газовой смеси (100 ppm), т. е. повышение температуры практически полностью подавляет темновую адсорбцию NO_2. Темновая проводимость образцов SnO_2 также в наибольшей степени (по сравнению с ZnO и In_2O_3) зависит от температуры, в интервале 30-50°C проводимость оксида олова находится за пределами измерения, а начиная со 100 °C ее величина уже сопоставима с проводимостью оксида индия.

В экспериментах (рис. 131) по программе «preads», как и в случае оксида индия, медленный экспоненциальный рост проводимости SnO_2 во время продувки ячейки аргоном перед УФ-подсветкой предполагает медленную десорбцию NO_2 в результате смещения адсорбционного равновесия.

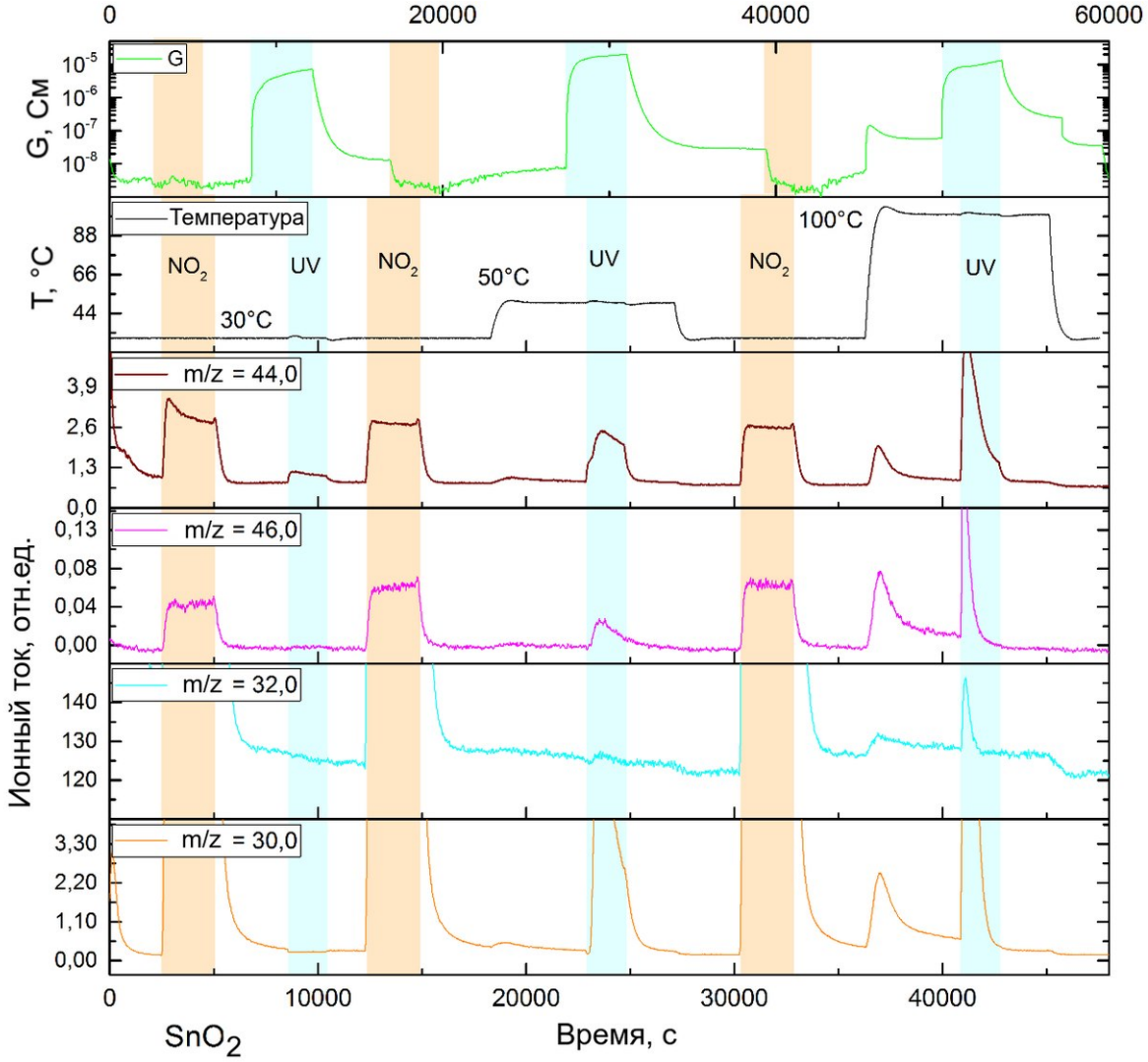


Рисунок 131. Результаты in-situ масс-спектрометрического эксперимента по программе «preads» для образца нанокристаллического SnO_2.

В ИК спектрах диоксида олова (рис. 132) обнаруживаются колебания, отвечающие наименьшему (по сравнению с оксидами индия и цинка) числу форм адсорбатов: на поверхности SnO_2 присутствуют только монодентатные и небольшое количество бидентатных нитрат-анионов, и нитро-группы (табл. 14).

Таблица 14. Отнесение полос поглощения для оксида олова в NO_2 [90, 91, 92, 93].

Линия	Отнесение
1295	$\nu_{as}\ NO_3^-\ split\ (Zn\text{-}O\text{-}N\ \ assym.)$
1335	$\nu_{s}\ NO_2^-\ nitro$
1440	$\nu_{as}\ NO_2^-\ nitro$
1519	$\nu_{as}\ monodent.\ NO_3^-\ split\ (N=O\ \ assym.)$
1578	$\nu_{as}\ bident.\ \ NO_3^-\ split\ (N=O)$

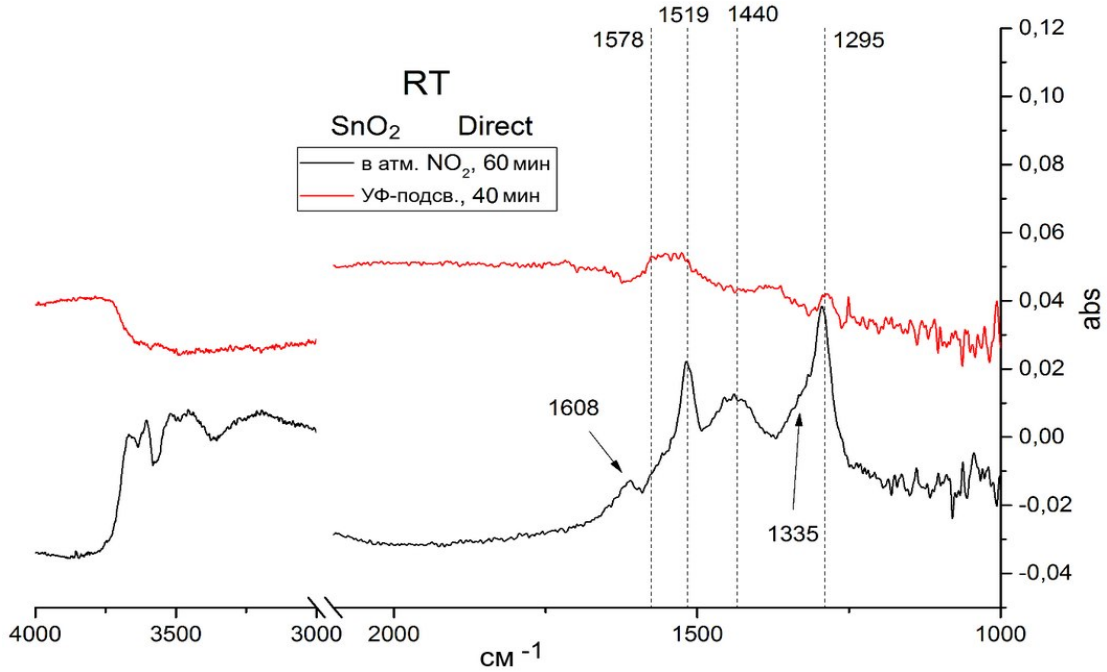


Рисунок 132. Дифференциальные (разностные, diff) ИК-спектры для прямого («direct») эксперимента по фотоадсорбции 100 ppm NO_2 на SnO_2 при температуре 30°C (RT).

Уширение полос поглощения в ИК-спектрах оксида олова меньше, чем в спектрах оксида индия, поэтому для оксида олова удалось рассчитать кинетические кривые (рис. 133). На них вновь наблюдается долговременная адсорбция диоксида азота, приводящая к накоплению на поверхности нитрат-анионов, в то время как адсорбция с образованием нитрогрупп быстро достигает насыщения. УФ-облучение вызывает снижение скорости долговременной адсорбции NO_2 (с образованием нитратов) и может привести к небольшой фотодесорбции (сразу после включения УФ-подсветки).

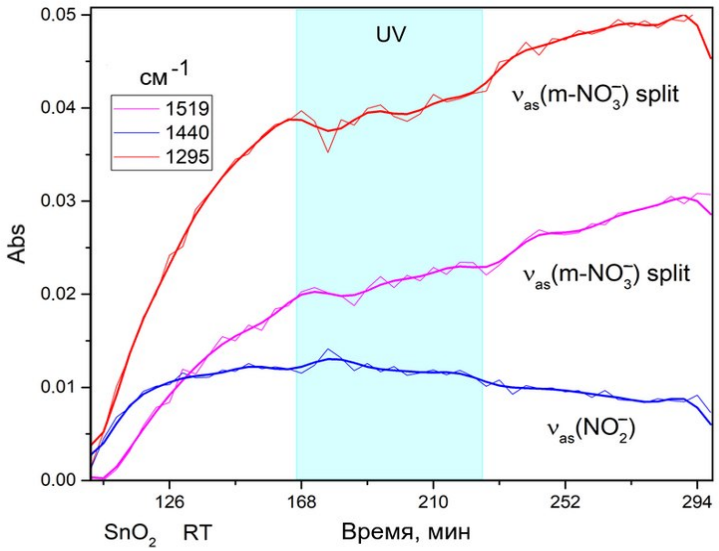


Рисунок 133. Кинетические кривые, рассчитанные на основе данных ИК-спектроскопии в прямых («direct») экспериментах по фотоадсорбции 100 ppm NO_2 на SnO_2, для наиболее интенсивных полос поглощения.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают, что при 100°C для оксида олова практически подавлена адсорбция нитратов с образованием нитрат-анионов (рис. 134): пики адсорбатов NO_2 имеют малую интенсивность, по сравнению с таковыми в эксперименте при комнатной температуре (рис. 132).

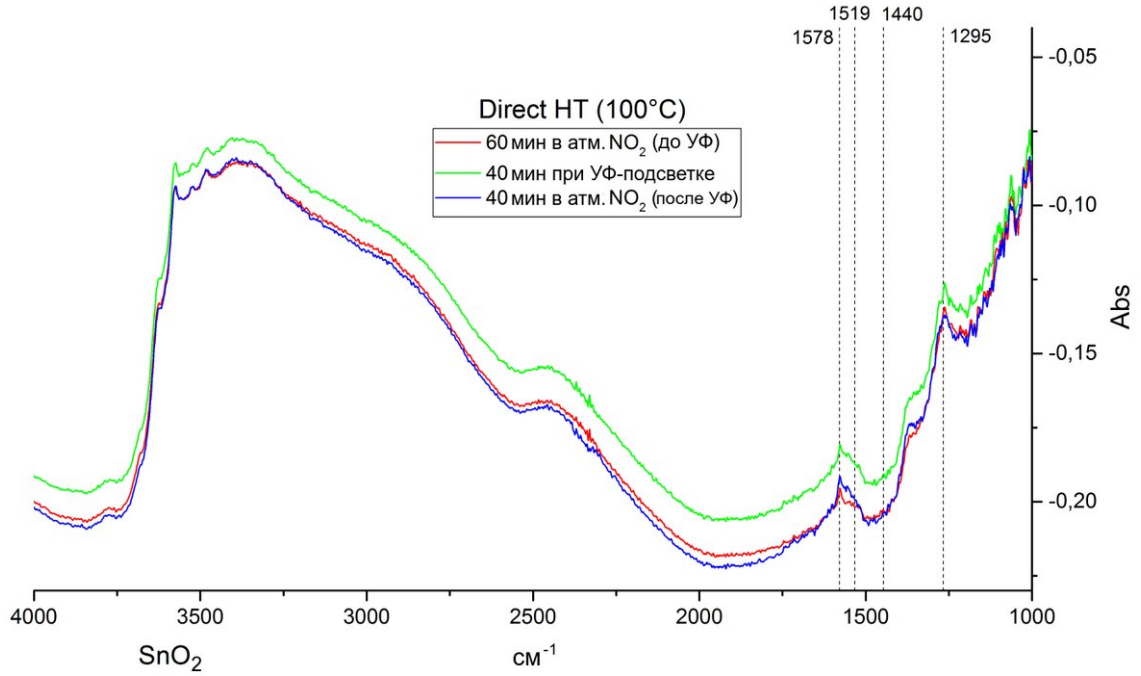


Рисунок 134. Хронологические ИК-спектры для прямого («direct») эксперимента по фотоадсорбции 100 ppm NO_2 на SnO_2 при температуре 100°C (HT).

Как и в случае оксида индия, отсутствие на разностных ИК-спектрах (рис. 135) признаков фотодесорбции может быть объяснено тем, что эффективная площадь поверхности образца в *in-situ* ИК-спектрометрических экспериментах значительно меньше, чем в МС-экспериментах, при этом десорбции подвержены только интермедиаты, находящиеся на поверхности в малом, квазиравновесном количестве. Что касается возможной фотодиссоциации, данные *in-situ* TR-DRIFTS не могут напрямую поддержать это предположение. Однако наличие процесса фотодиссоциации не обязательно предполагает наличие полос поглощения продуктов этого процесса в спектрах *in-situ* TR-DRIFTS. Если продукты подвергаются быстрой десорбции, то их соответствующие адсорбаты можно тоже рассматривать как интермедиаты. Поверхностная концентрация интермедиатов приближается к нулю, что делает их обнаружение с помощью DRIFTS затруднительным, особенно когда присутствуют большие количества других адсорбатов (значительное перекрывание полос поглощения). Более того, согласно литературным данным, один из ожидаемых продуктов фотодиссоциации — ионосорбированный кислород — может быть обнаружен только на частично восстановленных поверхностях SnO_2 [174].

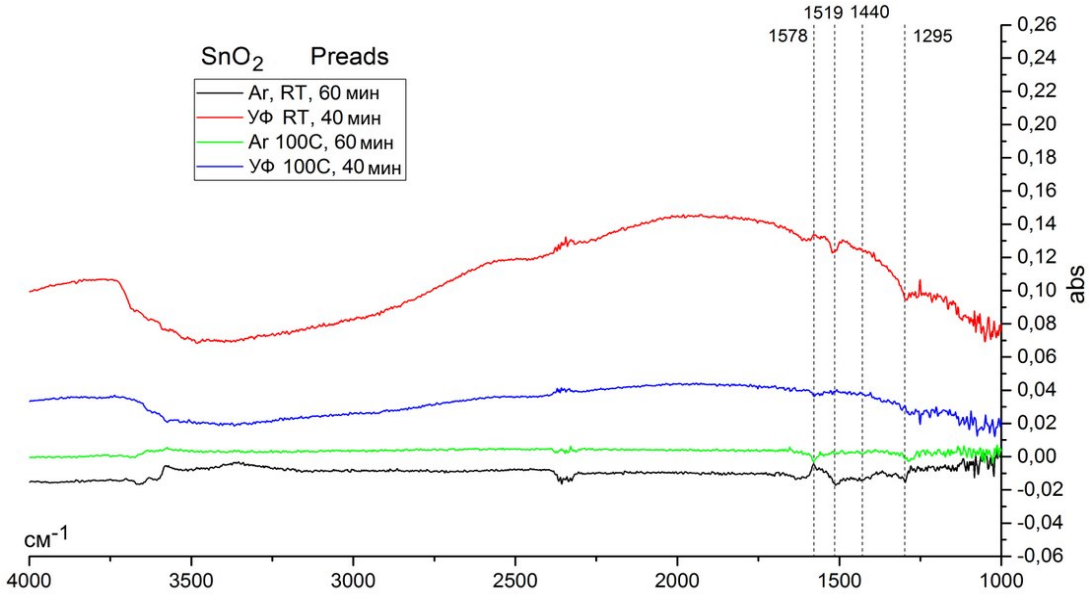


Рисунок 135. Дифференциальные (разностные, «diff») ИК-спектры для предадсорбционного («preads») эксперимента по фотоадсорбции 100 ppm NO_2 на SnO_2 при температурах 30 и 100 °C.

4.7.3.4. Нанокомпозиты на основе ZnO

Данные ИК-спектроскопии (рис. 136, 137) образцов нанокомпозитов на основе ZnO (ZnO/Pd, ZnO/Pt) по большей части совпадают с таковыми для немодифицированного оксида цинка. Подтверждается темновая и фотоактивируемая адсорбция NO_2 с образованием нитратов и нитритов. Различия наблюдаются в относительных концентрациях этих форм и появлении полос поглощения в интервале 1650-1800 $см^{-1}$.

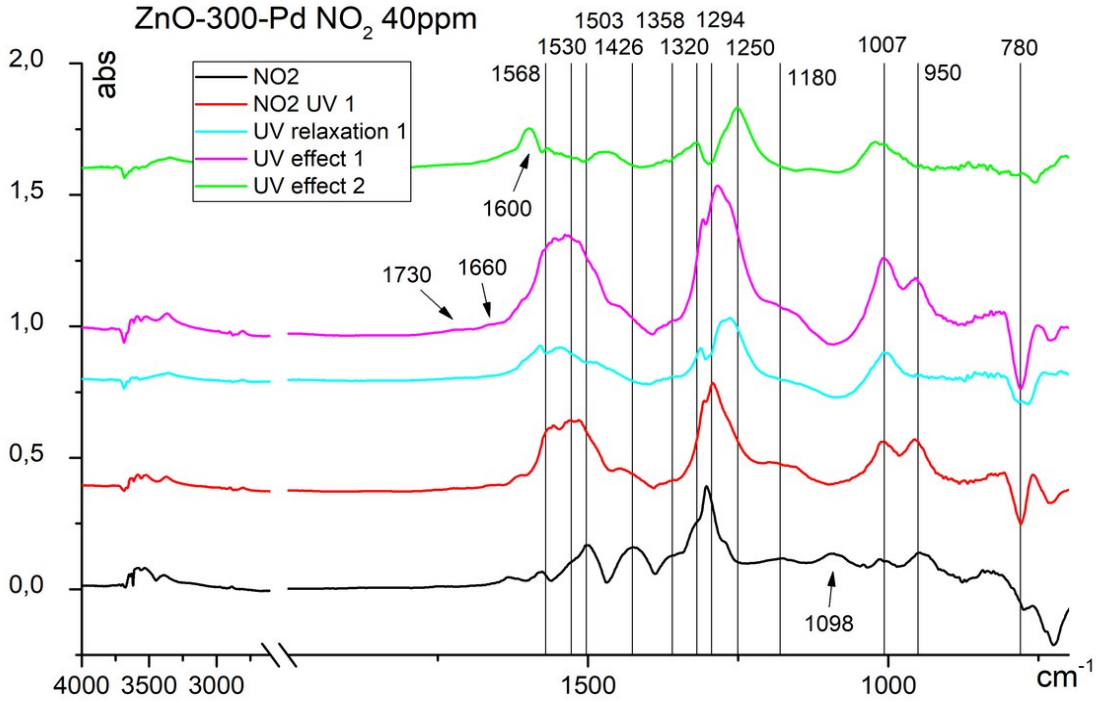


Рисунок 136. Дифференциальные (разностные, diff) ИК-спектры для прямого («direct») эксперимента по фотоадсорбции 40 ppm NO_2 на ZnO/Pd при температуре 30°C (RT).

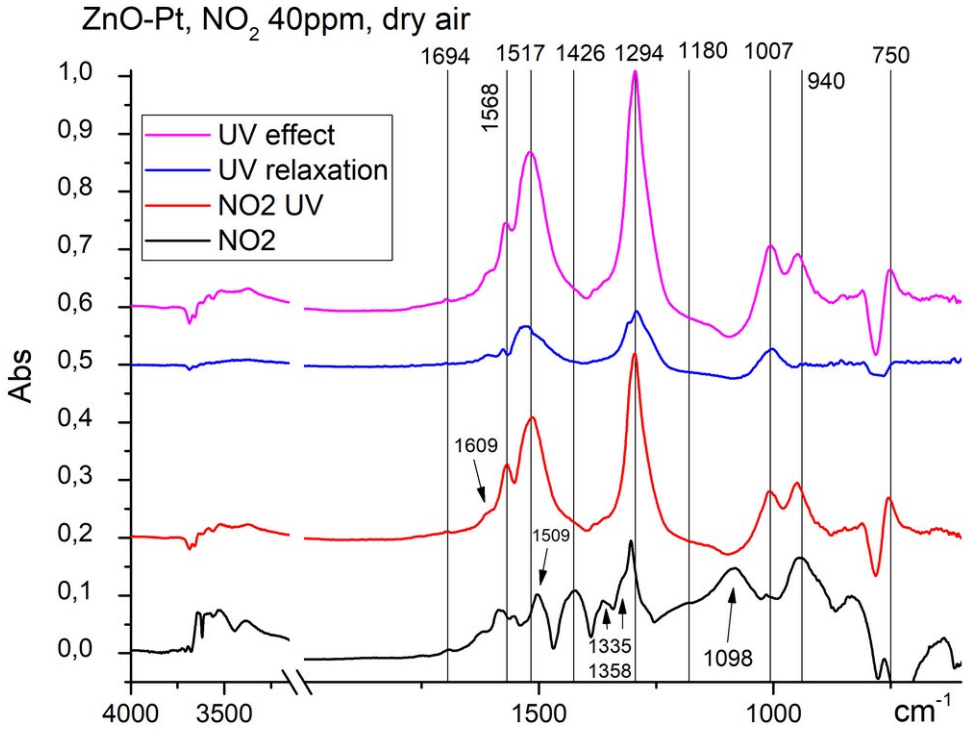


Рисунок 137. Дифференциальные (разностные, diff) ИК-спектры для прямого («direct») эксперимента по фотоадсорбции 40 ppm NO_2 на ZnO/Pt при температуре 30°C (RT).

Наличие фотоадсорбции NO_2 на нанокомпозитах на основе оксида цинка подтверждают и данные *operando* масс-спектрометрии: при УФ-подсветке образца можно наблюдать резкое уменьшение ионного тока соответствующих частиц. Но именно для нанокомпозитов был обнаружен эффект насыщения поверхности диоксидом азота, приводящий к изменению фотоотклика на прямо противоположный – фотодесорбцию – при выдерживании образца в токе NO_2 в течение нескольких суток (рис. 138). Причиной этого может быть, с одной стороны, уменьшение адсорбционной ёмкости поверхности нанокомпозитов, по сравнению с немодифицированными оксидными матрицами, за счёт пиннинга уровня Ферми кластерами модификаторов с образованием обеднённого слоя вокруг контактов матрица-модификатор. С другой стороны, уменьшение адсорбционной ёмкости стандартной навески материала может быть вызвано уменьшением геометрической площади активной поверхности, к примеру, если активной поверхностью в данном контексте становится поверхность частиц модификатора, а не зёрен полупроводниковой матрицы.

Десорбция преимущественно в виде NO связана с двумя факторами. Во-первых, его наличием на поверхности полупроводника как интермедиата развития цепи реакции адсорбции с образованием нитратов. Во-вторых, диссоциативной адсорбцией NO_2 на поверхности частиц модификаторов, с образованием NO [175], фотодесорбция которого с поверхности платины известна и, предположительно, происходит по механизму «горячих электронов» [176]. При

стандартном рассмотрении данного механизма «горячие» электроны образуются при поглощении фотона самим металлом, но в случае нанокомпозита более вероятно поглощение фотона полупроводниковой матрицей, как следует из морфологии материала (раздел 4.2), спектров оптического поглощения (раздел 4.5) и того факта, что плазменная частота в Pt и Pd соответствует 240-270 нм, т. е. эти металлы должны отражать используемое УФ-излучение [177]. Последнее утверждение строго справедливо лишь для объёмных образцов Pt и Pd, т. к. нанокристаллическое состояние и поверхностные дефекты могут дать дополнительное поглощение в ближнем УФ-диапазоне и, соответственно, сдвинуть плазменную частоту [178]. Впоследствии часть неравновесных «горячих» электронов (если $h\nu > E_g + qV_s$) диффундирует в металл, где взаимодействует с адсорбатом. Подтверждением диссоциативной адсорбции NO_2 на частицах модификаторов служат слабоинтенсивные полосы поглощения в области 1650-1800 $см^{-1}$ ИК-спектров нанокомпозитов на основе ZnO, соответствующие линейным и мостиковым нитрозил-ионам [179].

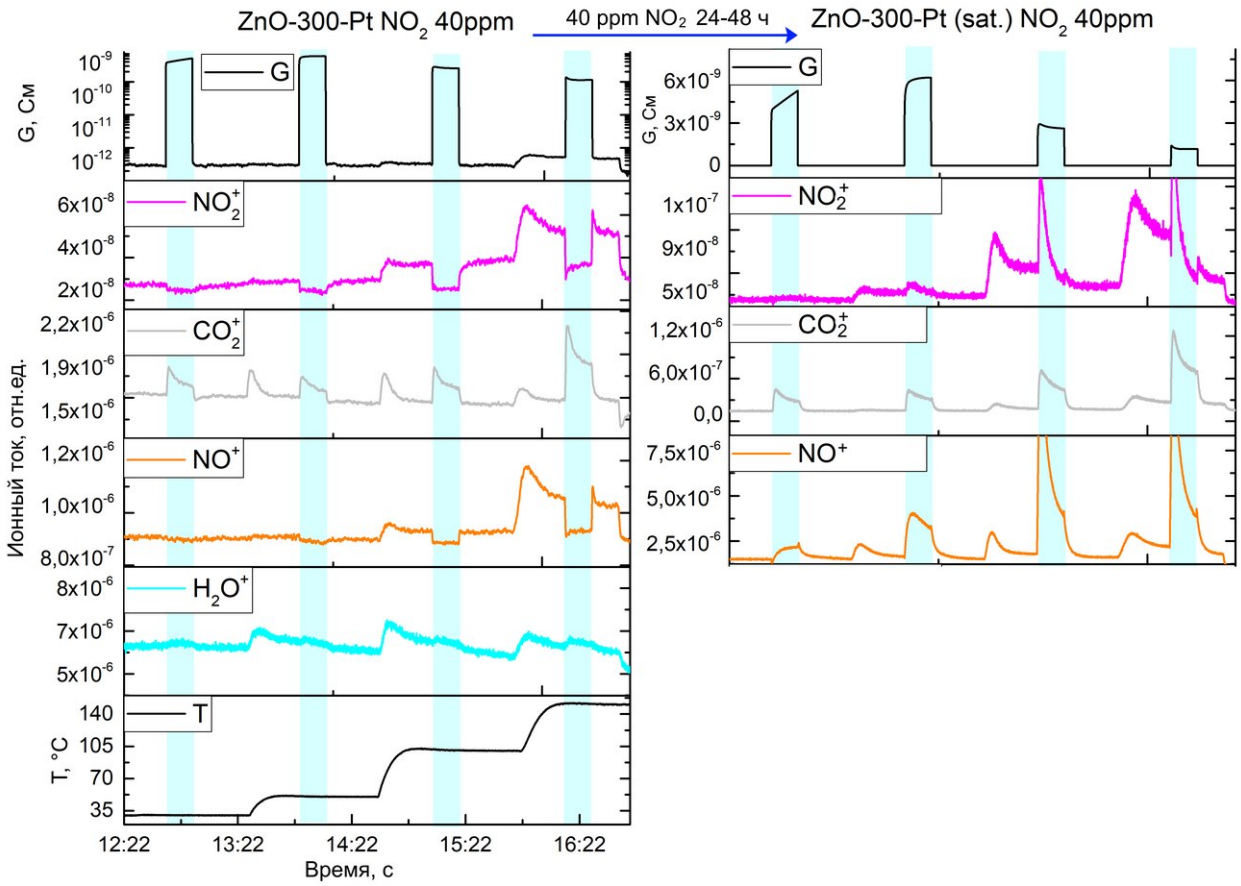
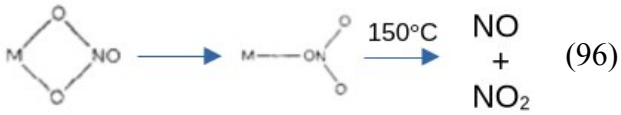


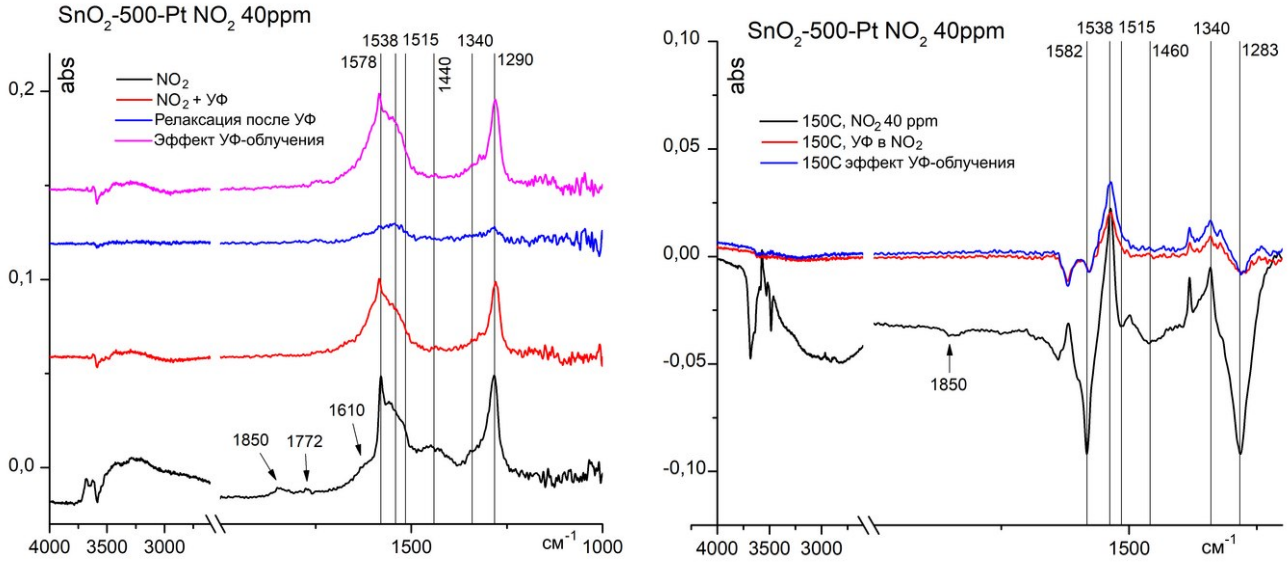
Рисунок 138. Результаты operando масс-спектрометрического эксперимента по программе «direct» (в атмосфере 40 ppm NO_2 в синтетическом воздухе) для свеженанесённого и насыщенного NO_2 («sat») образцов нанокомпозита ZnO/Pt.

4.7.3.5. Нанокомпозиты на основе In_2O_3 и SnO_2

По данным ИК-спектроскопии, модифицирование оксидов индия и олова платиной или палладием, как и в случае нанокомпозитов на основе ZnO, само по себе не приводит к появлению фотодесорбции нитратов при комнатной температуре: всё так же имеет место только частичная термодесорбция при повышении температуры до 150 °C. Набор полос поглощения в *in-situ* ИК-спектрах схож с таковым для немодифицированных оксидных матриц (рис. 139а). Термодесорбции предшествует изменение координации нитратов (реакция 96, рисунок 139б).



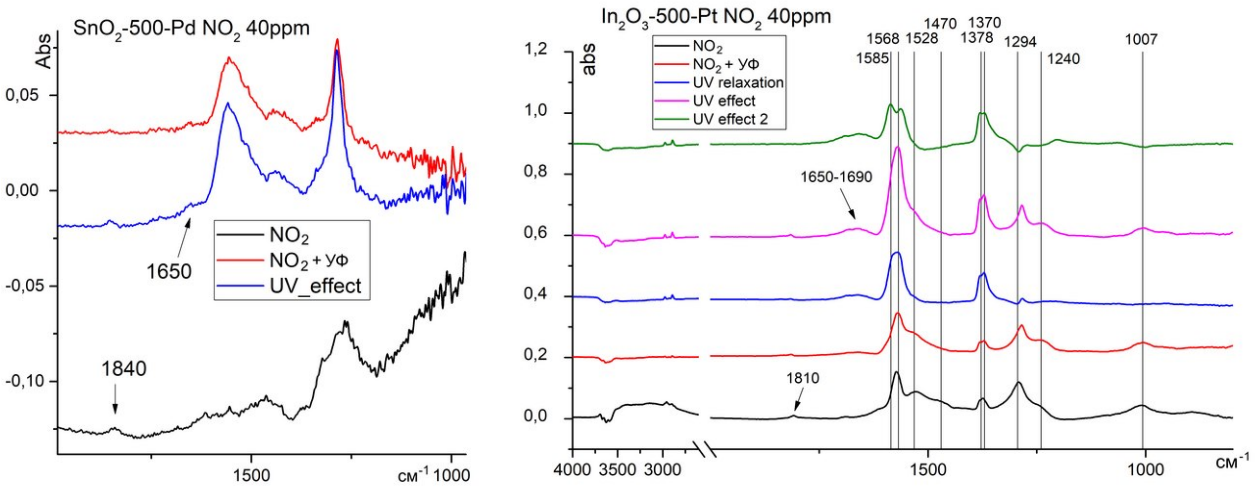
(96)



(а) **(б)**

*Рисунок 139. Дифференциальные (разностные, diff) ИК-спектры для прямого («direct») эксперимента по фотоадсорбции 40 ppm NO_2 на SnO_2/Pt: **(а)** при температуре 30°C (RT); **(б)** при температуре 150°C (HT). Спектр, отвечающий «эффекту УФ-облучения» рассчитывается как разность спектров образца в 40 ppm NO_2 до начала УФ-подсветки и после релаксации (через 40 мин после окончания УФ-подсветки).*

Также, как и в случае нанокомпозитов на основе ZnO, модифицирование In_2O_3 и SnO_2 приводит к появлению слабоинтенсивных полос поглощения, соответствующих поверхностным нитрозил-ионам: 1650-1850 $см^{-1}$. Так, для SnO_2/Pd наблюдаются две полосы поглощения 1840 и 1650 $см^{-1}$; для SnO_2/Pt — 1850 и 1772 $см^{-1}$; для In_2O_3/Pd — 1705 и, возможно, 1770 $см^{-1}$; для In_2O_3/Pt — 1810 и 1650-1690 $см^{-1}$ (рисунки 139, 140). УФ-активация приводит к росту интенсивности только низкочастотной полосы в каждой из вышеуказанных пар, а увеличение температуры — к десорбции обеих форм адсорбатов.



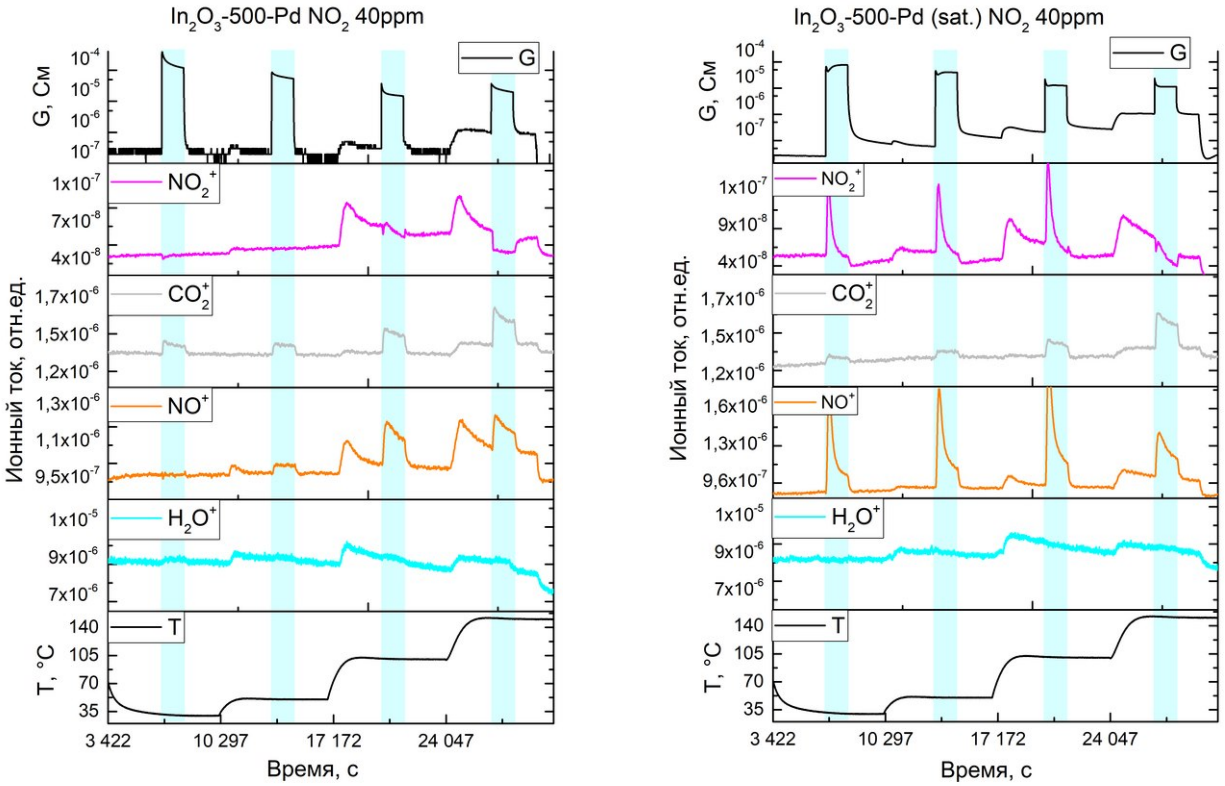
(а) **(б)**

Рисунок 140. Дифференциальные (разностные, diff) ИК-спектры для прямого («direct») эксперимента по фотоадсорбции 40 ppm NO_2 на: ***(а)*** *SnO_2/Pd при температуре 30°C (RT);* ***(б)*** *In_2O_3/Pd при температуре 30°C (RT). «UV relaxation» - релаксация образца после УФ-облучения, «UV effect» - эффект УФ-облучения (как на рис. 139). «UV effect 2» - эффект повторного цикла УФ-подсветки образца.*

В работе [179] относят колебания в диапазоне 1850-1900 $см^{-1}$ к NO, адсорбированному на Sn^{4+}, в диапазоне 1780-1850 $см^{-1}$ — к адсорбированному на PdO_x, в диапазоне 1700-1760 $см^{-1}$ — к адсорбированному на Pd^0, и в диапазоне 1580-1700 $см^{-1}$ — к мостиковым нитрозилам на Pd^0. Таким образом, УФ-активация увеличивает поверхностную концентрацию нитрозил-ионов на частицах модификаторов, которые затем, как было упомянуто выше, могут подвергаться фотодесорбции (вместе с нитрозил-катионами на поверхности полупроводниковой матрицы, являющимися интермедиатами реакции образования нитрат-анионов). Это согласуется с результатами *operando* масс-спектрометрии для материалов на основе In_2O_3 (рисунок 141), а также материалов на основе SnO_2, но только если поверхность насыщена NO_2 (рисунок 142).

Малая интенсивность полос поглощения, соответствующих адсорбатам NO обусловлена двумя факторами: во-первых, содержание модификаторов в материалах мало, следовательно, мала их абсолютная площадь поверхности; и во-вторых, диссоциативная адсорбция NO_2 необратима только при покрытии поверхности $\theta_{NO2} < 1/4$ монослоя при комнатной температуре (при этом насыщение происходит при покрытии $\theta_{NO2} = ½$ монослоя при 100 K), т. е. диссоциативная адсорбция — самоограничивающийся процесс [175]. В условиях контакта металлического модификатора с полупроводниковой матрицей возможна поверхностная диффузия образующихся в ходе диссоциативной адсорбции NO_2 адсорбатов кислорода с частиц модификатора на зёрна полупроводниковой матрицы («спилловер» кислорода) [157, 180],

благодаря чему величина покрытия поверхности модификатора в нанокомпозитах может превышать приведённую в работе [175] для чистой платины.



(а) **(б)**

*Рисунок 141. Результаты operando масс-спектрометрии по «прямой» программе для нанокомпозита In_2O_3/Pd в атмосфере 40 ppm NO_2: **(а)** для свеженанесённого образца; **(б)** после выдерживания образца в токе 40 ppm NO_2 в течение суток («sat.»).*

В случае, если поверхность нанокомпозитов на основе SnO_2 не была предварительно насыщена NO_2, в масс-спектрах (рисунок 142) наблюдается отклик на УФ-облучение по типу фотоадсорбции, что кардинально отличается от поведения немодифицированного нанокристаллического оксида олова в данных условиях. Истинная фотоадсорбция диоксида азота на поверхности нанокомпозитов может происходить преимущественно на поверхности частиц модификаторов. Благодаря гораздо большей концентрации свободных носителей заряда, по сравнению с полупроводником, глубина проникновения электрического поля в металл (длина экранирования в модели Томаса-Ферми) составляет всего 1-2 атомных слоя, по сравнению с толщиной обеднённого слоя (длина Дебая) в полупроводнике, которая обычно лежит в диапазоне 1 — 100 нм [181, 182, 183]. Следовательно, металл сохраняет высокую концентрацию свободных носителей заряда вблизи поверхности даже при покрытии поверхности анионными адсорбатами. Такая интерпретация согласуется с ранее выдвинутым предположением о том, что эффект насыщения поверхности, обнаруженный на нанокомпозитах, свидетельствует об

участии поверхности модификаторов во взаимодействии «твёрдое тело — газ» в этих материалах.

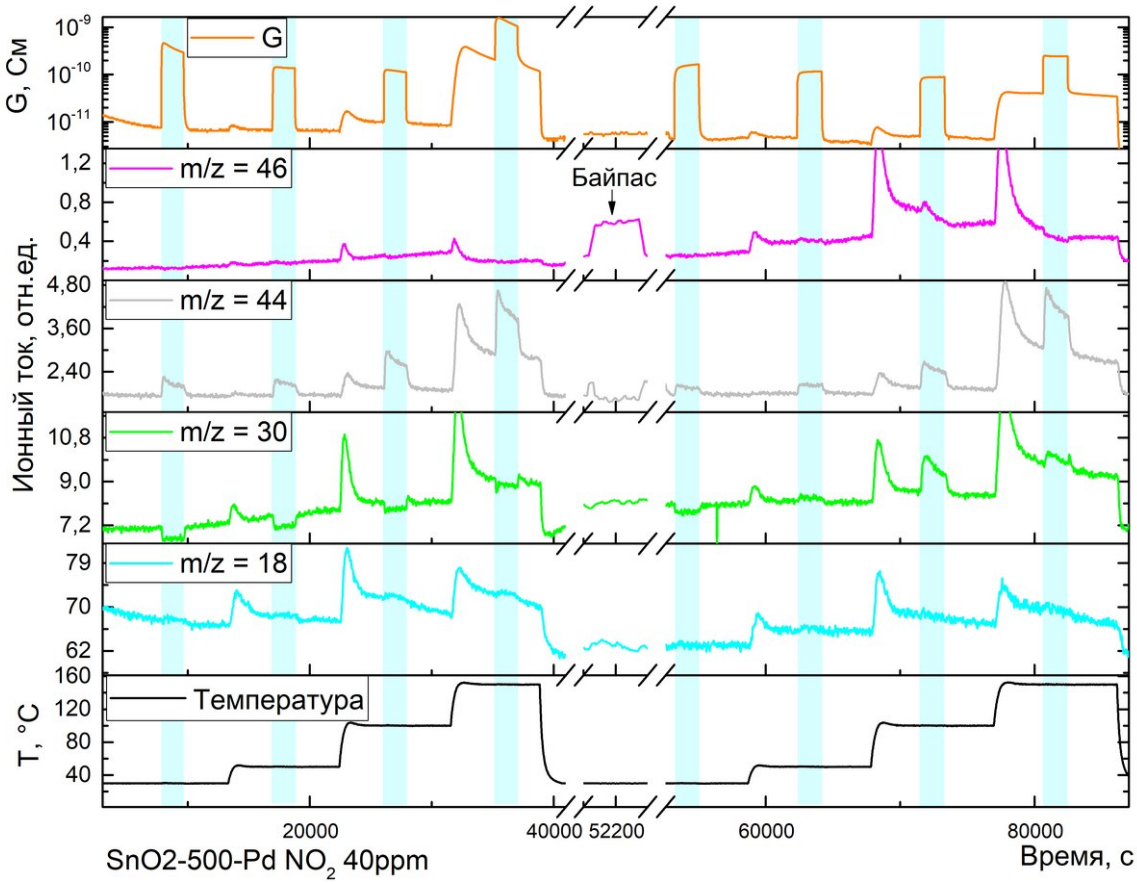


Рисунок 142. Результаты operando масс-спектрометрии по «прямой» программе для нанокомпозита SnO_2/Pd в атмосфере 40 ppm NO_2: слева — для свеженанесённого образца; справа — после выдерживания образца в токе 40 ppm NO_2 в течение 12 часов. Средний участок показывает ионные токи в режиме «байпаса» ячейки с образцом (референсная концентрация ПГС).

4.7.3.6. Обобщение данных по взаимодействию с NO_2

Влияние температуры на темновую ионосорбцию NO_2 усиливается в ряду ZnO < In_2O_3 < SnO_2. Во-первых, само по себе влияние температуры на адсорбционное равновесие обусловлено его термодинамикой: $\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}$, $\Delta S_{ads} < 0$. Во-вторых, прослеживается корреляция с увеличением энергии связи металл-кислород в ряду ZnO < In_2O_3 < SnO_2 (рис. 143). Из этих двух фактов можно сделать вывод, что в ряду ZnO < In_2O_3 < SnO_2 возрастает энтальпия адсорбции, из-за необходимости разрыва связей металл-кислород, что требуется в реакциях (56, 57).

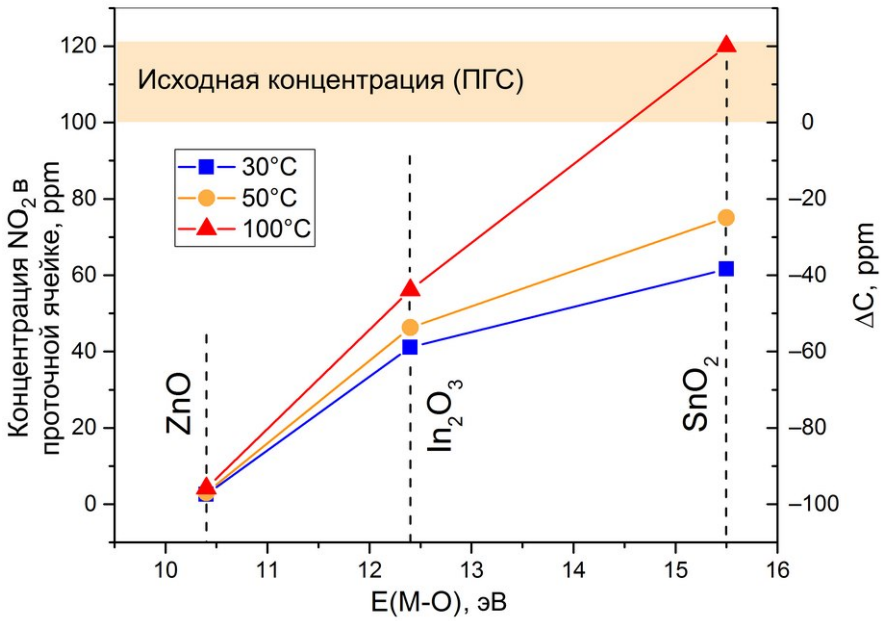


Рисунок 143. Диаграмма корреляции ΔC (в темновых условиях) с температурой и энергией связи M-O. Энергии связи рассчитаны по методике, используемой в работах [83, 184].

Влияние температуры на хемосорбцию NO_2 при УФ-облучении коррелирует с характером поглощения используемого УФ-излучения нанокристаллическими оксидами цинка, индия и олова (раздел 4.5). Можно предположить, что в случае SnO_2 доминирующим является экситонное поглощение, в то время как для ZnO поглощение приводит к образованию свободных носителей заряда. Тогда, имея в виду, что на поверхности полупроводника накапливается отрицательный заряд (т. к. электроны становятся локализованы на поверхностных уровнях, создаваемых хемосорбатами), и внутрь полупроводника, согласно уравнению Пуассона-Больцмана проникает электрическое поле (уравнение 97) [10], в случае ZnO вероятность нахождения неравновесных электронов в приповерхностном слое будет значительно снижена.

$$\varphi(r) \propto \frac{\lambda_D e\left[X^-_{(surf)}\right]}{\epsilon\,\epsilon_0}\exp\left(-\frac{(d-r)}{\lambda_D}\right), \quad d \sim \lambda_D \qquad (97)$$

В то же время, в SnO_2 экситоны могут беспрепятственно достигнуть поверхности, после чего продиссоцировать, из-за взаимодействия с фононом или тепловой флуктуацией. Образовавшиеся электроны смогут рекомбинировать с интермедиатом цепной реакции (56), вызывая обрыв цепи, и замедляя адсорбцию с образованием нитрат-анионов. В случае нанокристаллического In_2O_3, для которого установлено, что используемое УФ-излучение попадает в максимум спектральной зависимости фотопроводимости (раздел 4.5), также характерна наибольшая проводимость как в темновых условиях, так и при УФ-активации, что объясняется высоким положением уровня Ферми и, соответственно, высокая концентрация

равновесных носителей заряда, дополнительно увеличивающаяся за счёт появления неравновесных носителей при УФ-активации. Это приводит к малой величине дебаевской длины в оксиде индия, из-за чего сохраняется высокая концентрация электронов вблизи поверхности полупроводника, на расстоянии, достаточном для туннелирования на адсорбаты.

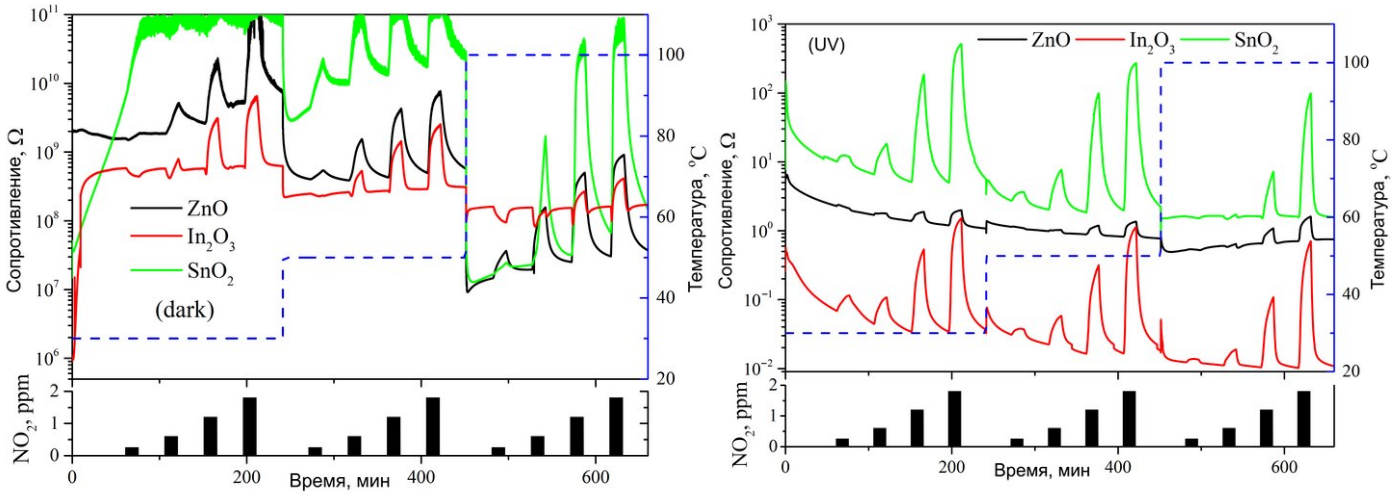
Так как адсорбция с образованием нитрат-анионов происходит без переноса заряда, ускорение адсорбции на ZnO под действием УФ-облучения, скорее всего, обусловлено фотовозбуждением молекул NO_2, или интермедиатов реакции (56). Известно, что однократно ионизированные кислородные вакансии, образующиеся в результате реакции (56) нестабильны в ZnO. Однако этот факт не противоречит тому, что реакция проходит без влияния на проводимость оксида цинка, так как вакансии могут диспропорционировать: $V_O^{\cdot} \rightarrow V_O^{\times} + V_O^{\cdot\cdot}$.

Модифицирование нанокристаллических оксидов платиной или палладием приводит к появлению новой активной поверхности — поверхности металлических частиц модификатора. На ней, как и на поверхности полупроводника, происходит ионосорбция NO_2, а также может происходить диссоциативная адсорбция NO_2 с образованием адсорбированных нитрозил-ионов и адионов кислорода, которые могут диффундировать на поверхность полупроводниковой матрицы в зоне контакта металл-полупроводник. Нитрозил-ионы десорбируются с поверхности модификаторов под действием УФ-облучения (фотодесорбция).

Малая абсолютная площадь поверхности частиц модификаторов приводит к появлению эффекта насыщения поверхности материала. Эффект заключается в кардинальном изменении поведения материала по отношению к NO_2 при УФ-активации: ненасыщенная поверхность склонна к фотоадсорбции NO_2 (в случае нанокомпозитов на основе ZnO и SnO_2), а насыщенная — наоборот, проявляет фотодесорбцию адсорбатов NO_2, преимущественно в виде NO, ввиду диссоциативной адсорбции NO_2 и, как для немодифицированных материалов — реакции (56).

4.7.3.7. Сенсорные свойства при детектировании NO_2

Базовое сопротивление газовых сенсоров на основе немодифицированных широкозонных полупроводниковых оксидов в темновых условиях достаточно высоко, и составляет 10^9-10^{11} *Ом* (рис. 144а), что обуславливает низкие значения сенсорного сигнала к газам-окислителям, таким как NO_2. Повышение температуры до 100°C снижает среднее сопротивление сенсоров за счёт термической генерации носителей заряда, что приводит к повышению сенсорного отклика в темновых условиях.



(**а**) (**б**)

Рисунок 144. Результаты сенсорных измерений для исследуемых оксидов в темновых условиях (а) и при УФ-подсветке (б).

УФ-облучение приводит к фотогенерации неравновесных носителей заряда, что приводит к снижению базового сопротивления сенсоров и росту сенсорного отклика уже при комнатной температуре (рис. 144б). Величина сенсорного сигнала при УФ-подсветке намного слабее зависит от температуры, что может быть вызвано установлением квазиравновесия между процессами термической и фотонной генерации неравновесных носителей заряда. Вероятность поглощения кванта света с энергией $h\nu$, сопровождающегося переходом зона-зона, определяется «золотым правилом Ферми» (англ. Fermi's Golden Rule, уравнение 98) [185].

$$P_{v\to c} \propto \sum \rho_v(E_1) P_{1\to 2} = \sum \rho_v(E_1) \left|\langle 1|H'|2\rangle\right|^2 \rho_c(E_1+h\nu) \approx$$

$$\approx \left|\langle 1|H'|2\rangle\right|^2 \sum \rho_v(E_1)\rho_c(E_1+h\nu) \qquad (98)$$

Суммирование подразумевается по состояниям валентной зоны, удовлетворяющим условию перехода $E_1+h\nu=E_2 \wedge E_1 \in V.B. \wedge E_2 \in C.B.$ (99). Так как под плотностью состояний валентной зоны ρ_v подразумевается только плотность занятых состояний, а под плотностью состояний зоны проводимости ρ_c – только плотность свободных состояний, в эти плотности состояний неявно входят множители заселённости, которые можно сгруппировать в фактор заселённости для рассматриваемого перехода g_{vc}, применяя методы формальной кинетики (уравнение 100, f – функция Ферми).

$$g_{vc}(h\nu) \stackrel{def}{=} f(E_v)\left(1-f(E_c)\right) - f(E_c)\left(1-f(E_v)\right) = f(E_v) - f(E_v+h\nu) \qquad (100)$$

Из выражения (100) для фактора заселённости следует, что с увеличением заселённости уровней зоны проводимости вероятность поглощения кванта света, сопровождающегося переходом зона-зона, падает. То же характерно, в общем случае, и при термической генерации

носителей заряда, так как принцип Паули распространяется на все носители заряда, вне зависимости от пути их генерации. Таким образом, в системе присутствует отрицательная обратная связь, которая стабилизирует концентрацию электронов зоны проводимости.

Следует отметить, что рост сенсорного отклика (рис. 145) при УФ-облучении характерен для оксидов индия и олова, но не оксида цинка. Для ZnO характерно, напротив, уменьшение величины сенсорного сигнала при УФ-подсветке. Это может быть вызвано тем, что, как было установлено методами *in-situ* масс-спектрометрии и *in-situ* ИК-спектроскопии, УФ-облучение ZnO приводит к ускорению адсорбции на его поверхности NO_2 с образованием нитрат-анионов, что происходит без переноса заряда и практически не влияет на проводимость образца. Это приводит к замедлению конкурирующей параллельной реакции адсорбции с переносом заряда (с образованием нитро-групп и нитрит-анионов), и уменьшению сенсорного отклика. Следуя вышеизложенной логике, можно сделать вывод, что рост величины сенсорного отклика при УФ-облучении для In_2O_3 и SnO_2 может быть связан как с ростом базовой проводимости в результате фотогенерации носителей заряда, как обсуждалось ранее, так и с замедлением адсорбции, происходящей без переноса заряда. Для SnO_2 характерен больший прирост сенсорного отклика при УФ-облучении, чем для In_2O_3. Это объясняется значительно большей базовой проводимостью оксида индия, по сравнению с базовой проводимостью оксида олова.

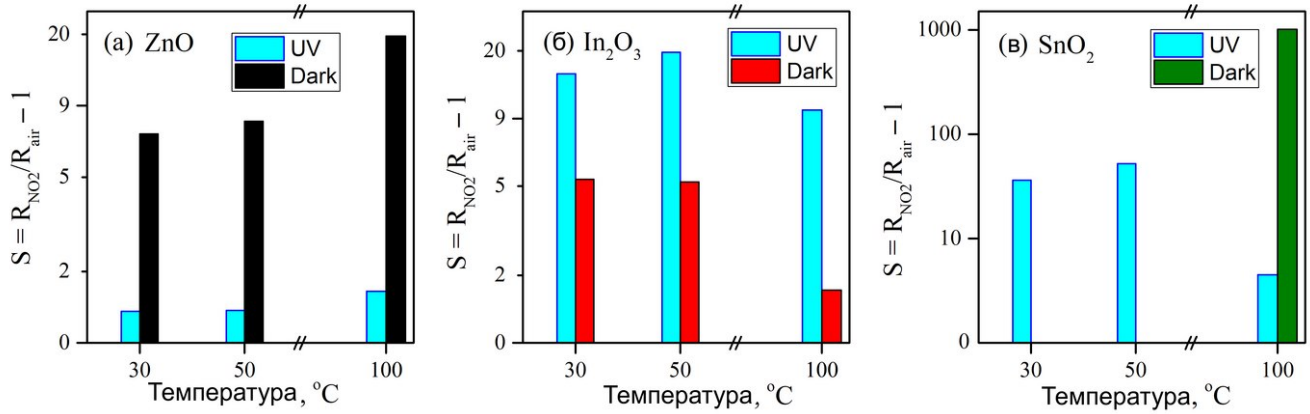


Рисунок 145. Гистограммы сенсорных сигналов исследуемых оксидов к 2 ppm NO_2 при различных температурах в темновых условиях (Dark) и при УФ-подсветке (UV).

Попытка рассчитать временные постоянные сенсорного отклика (переход воздух-газ) и релаксации сигнала (переход газ-воздух) согласно экспоненциальному закону (101) показала, что, в большинстве случаев, присутствуют две разные постоянные времени (табл. 15). Из набора данных для нелинейной регрессии исключали 3-минутный период, присутствующий после каждого переключения газовой смеси, который соответствует переходному процессу (перемешиванию газа внутри ячейки). Было обнаружено, что УФ-активация приводит к следующим изменениям: во-первых, она сокращает времена релаксации (и τ_1, и τ_2, релаксации

уменьшаются при УФ-облучении); во-вторых, она ускоряет сенсорный отклик в случае ZnO, но замедляет отклик в случаях In_2O_3 и SnO_2 (как τ_1, так и τ_2, отклика). Можно отнести τ_2 процесса отклика к процессу долговременной адсорбции с образованием нитратов, однако абсолютные значения рассчитанных постоянных времени следует использовать с осторожностью, т. к. на результаты регрессии сильно влияет выбранный диапазон данных.

$$R(t) = R_0 + R_1 \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_1}\right) + R_2 \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_2}\right), \quad \tau_1 \ll \tau_2 \qquad (101)$$

Уравнение (101) включает следующие члены: *R(t)* — сопротивление сенсора (Ω) как функция времени; R_0, R_1, R_2, t — переменные регрессии; τ_1, τ_2 — переменные регрессии, представляющие собой постоянные времени процессов (с); t — время эксперимента (с).

Таблица 15. Расчётные значения временных постоянных процессов сенсорного отклика и релаксации. NA — нет данных, прочерк — присутствует только одна временная постоянная. Dark — темновые условия, UV — при УФ-подсветке.

Отклик				Релаксация			
τ_1	T, °C			τ_1	T, °C		
Dark	**30**	**50**	**100**	**Dark**	**30**	**50**	**100**
ZnO	NA	200	91	ZnO	NA	147	110
In_2O_3	74	136	89	In_2O_3	120	105	78
SnO_2	NA	NA	100	SnO_2	NA	NA	74
UV	**30**	**50**	**100**	**UV**	**30**	**50**	**100**
ZnO	80	62	60	ZnO	92	86	66
In_2O_3	172	286	-	In_2O_3	54	52	38
SnO_2	221	192	-	SnO_2	68	64	38
Отклик				Релаксация			
τ_2	T, °C			τ_2	T, °C		
Dark	**30**	**50**	**100**	**Dark**	**30**	**50**	**100**
ZnO	NA	4000	914	ZnO	NA	1246	809
In_2O_3	487	1043	509	In_2O_3	-	-	-
SnO_2	NA	NA	602	SnO_2	NA	NA	433
UV	**30**	**50**	**100**	**UV**	**30**	**50**	**100**
ZnO	541	570	701	ZnO	762	784	-
In_2O_3	636	2473	2400	In_2O_3	306	275	166
SnO_2	1652	4536	1500	SnO_2	311	242	212

Измерения сенсорных свойств нанокомпозитов при детектировании NO_2 проводились после *operando* масс-спектрометрических экспериментов, с тем, чтобы зарегистрировать сенсорные свойства материала, поверхность которого насыщена NO_2. Таким образом

обеспечивается стабильность поведения образца во время сенсорного эксперимента, а также учитывается возможная деградация сенсорных свойств материала вследствие эффекта насыщения.

Диссоциативная адсорбция NO_2 на поверхности частиц модификаторов и последующая фотодесорбция NO делают нанокомпозиты хорошими фотокатализаторами разложения NO_2, вместе с тем, каталитическое разложение NO_2 на поверхности модификаторов должно приводить к уменьшению или даже изменению знака («инверсии») сенсорного сигнала из-за выделения NO, который является газом-восстановителем и может конкурировать с детектируемым NO_2 за активные адсорбционные центры поверхности полупроводника. Такая ситуация наблюдается для большинства исследуемых материалов, о чём свидетельствуют малые величины сенсорных сигналов 4-х из 6-ти нанокомпозитов (рис. 146), а также часто наблюдаемая инверсия сенсорного сигнала. Как правило, инверсия проявляется при комнатной температуре в темновых условиях, а УФ-активация устраняет инверсию при комнатной температуре; но есть и исключения: УФ-активация SnO_2/Pt наоборот вызывает инверсию сенсорного сигнала во всём рассматриваемом диапазоне температур. Альтернативным объяснением явления инверсии может являться образование инверсионного слоя на контактах Шоттки, образуемых с кластерами модификаторов, или вблизи поверхности зёрен полупроводниковой матрицы при покрытии её поверхности анионными адсорбатами [186]. При достаточном соотношении дебаевской длины и размера кристаллитов этот слой может проникать вглубь зёрен. УФ-подсветка же приводит к уменьшению дебаевской длины и сжатию инверсионного слоя, уменьшая его вклад в тип проводимости материала. Также в литературе встречается объяснение явления инверсии наличием, в дополнение к электронной, ионной проводимости, такой как протонная проводимость [187], и уменьшение ионной проводимости при хемосорбции газа-аналита; но в разделе 4.6 было показано, что наличие протонной поверхностной проводимости (эффект которой был бы заметен, по сравнению с электронной проводимостью) у исследуемых образцов маловероятно.

С другой стороны, если имеет место спилловер (поверхностная диффузия) кислорода, образующегося на поверхности модификатора в ходе диссоциативной адсорбции, на поверхность полупроводника, то он вносит положительный вклад в формирование сенсорного отклика по типу газа-окислителя, за счёт увеличения заряда поверхности зёрен полупроводниковой матрицы и, следовательно, уменьшения проводимости материала.

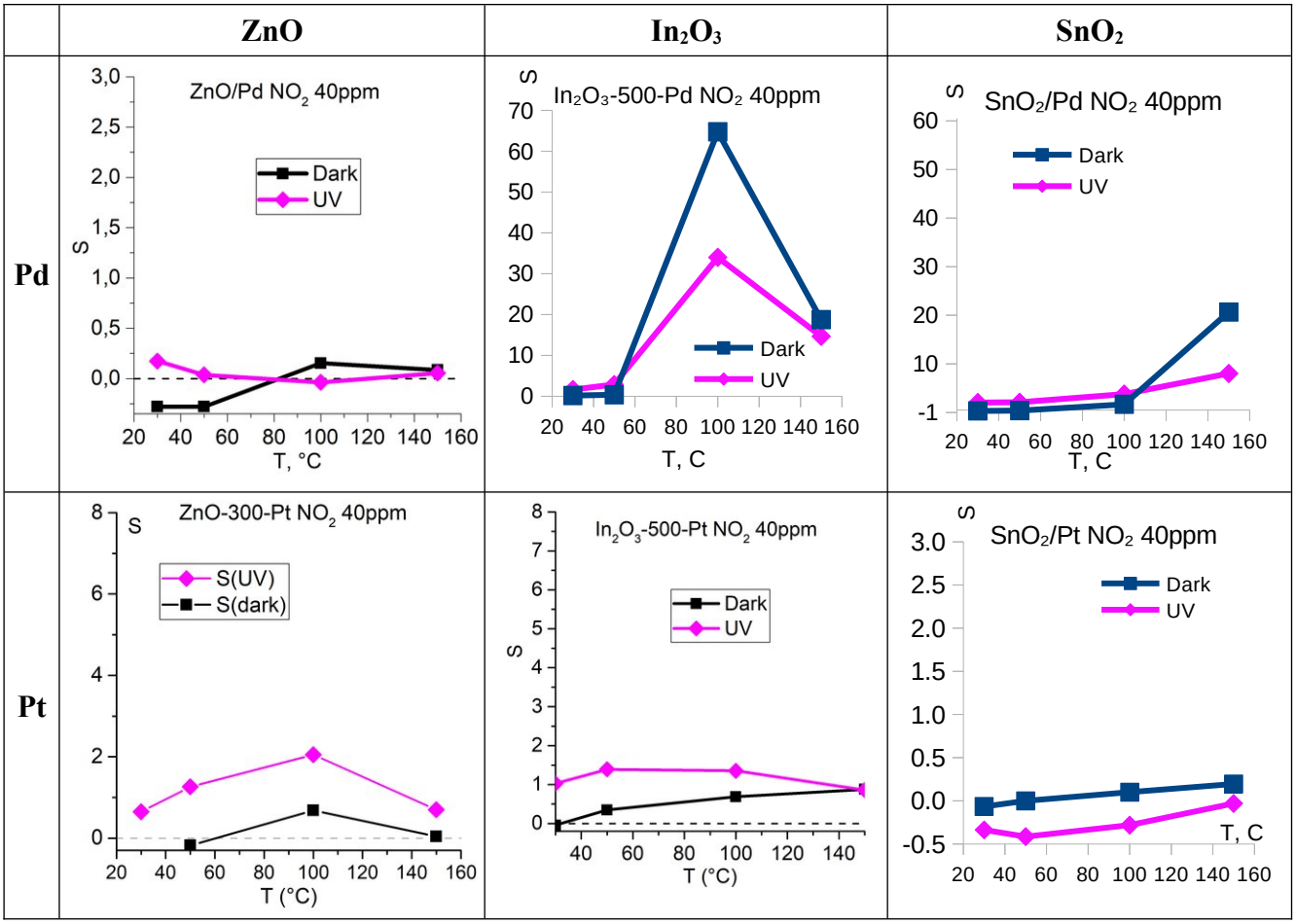


Рисунок 146. Зависимости сенсорного сигнала образцов нанокомпозитов от температуры в темновых условиях и при УФ-активации при детектировании NO_2 (40 ppm).

Наибольшую величину сенсорного отклика демонстрируют нанокомпозиты In_2O_3/Pd и SnO_2/Pd в темновых условиях при температуре 100 и 150 °C соответственно. УФ-активация уменьшает максимальный сенсорный отклик этих материалов, но увеличивает таковой при комнатной температуре. Отсюда можно сделать вывод, что фотодесорбция NO с поверхности модификатора отрицательно влияет на сенсорный отклик при повышенных температурах (≥ 100 °C) и положительно при комнатной температуре. Это возможно, если фотодесорбции с поверхности металла-модификатора подвергается не только NO, но и хемосорбированный кислород, образованный в реакции диссоциативной адсорбции [160]. Даже с учётом его уменьшения при УФ-активации, сенсорный отклик нанокомпозита In_2O_3/Pd при 100 °C остаётся наибольшим среди всей серии. Это может объясняться изменением соотношения поверхностной концентрации хемосорбированных форм кислорода на поверхности матрицы и модификатора, и, соответственно, направления его поверхностной диффузии, при изменении температуры: «обратный спилловер» при комнатной температуре, «прямой спилловер» при повышенных температурах. Как уже обсуждалось выше, диссоциативная адсорбция NO_2 на частицах модификатора составляет конкуренцию процессам формирования сенсорного отклика

по типу газа-окислителя, но поверхностная диффузия адионов кислорода, образующихся в этом процессе, может компенсировать конкурентное подавление сенсорного сигнала. По данным РФЭС (раздел 4.4), нанокомпозит In_2O_3/Pd имеет наибольшую долю PdO (эксперимент проводился при комнатной температуре) среди серии нанокомпозитов, модифицированных палладием, что поддерживает гипотезу об «обратном спилловере» кислорода при комнатной температуре. Более высокая температура максимума сенсорного сигнала в случае нанокомпозита SnO_2/Pd, по сравнению с In_2O_3/Pd, может быть связана с затруднением поверхностной диффузии хемосорбированного кислорода, образующегося на поверхности модификатора при диссоциативной адсорбции NO_2, из-за образования слоя PdO_2, стабилизируемого на поверхности диоксида олова.

Наименьший сенсорный отклик в условиях УФ-активации проявляют ZnO и нанокомпозит ZnO/Pd. Это согласуется с двумя фактами, установленными в разделе 4.6. Во-первых, для ZnO в атмосфере NO_2 реализуется режим плоских зон (рис. 38). Во-вторых, механизм транспорта носителей заряда изменяется на механизм Пула-Френкеля, соответствующий прыжкам между локализованными состояниями (ловушками), облегчёнными за счёт приложенного электрического поля. Это означает, что благодаря фотоадсорбции NO_2 при УФ-облучении, концентрация свободных носителей заряда в полупроводнике падает настолько, что проводимость начинает осуществляться преимущественно прыжками электронов, локализованных на ловушках, таких как дефектные уровни или поверхностные уровни (в том числе адсорбатов). Если предположить, что вклад поверхностных состояний адсорбатов в транспорт носителей заряда мал, то становится ясно, что проводимость материала, а соответственно и его сенсорный сигнал, перестают зависеть от поверхностной концентрации хемосорбатов.

Влияние УФ-активации на кинетику формирования сенсорного отклика нанокомпозитов имеет сложный характер, в том числе из-за инверсии сигнала (рисунок 147). Как правило, зависимость электропроводности материала от времени описывается, как в случае немодифицированных материалов, суперпозицией двух экспоненциальных функций (выражение 101), но не всегда возможно достоверно измерить временную постоянную обеих функций. УФ-активация способна уменьшать время отклика и релаксации нанокомпозитов при детектировании NO_2, однако выделить чёткую тенденцию не представляется возможным.

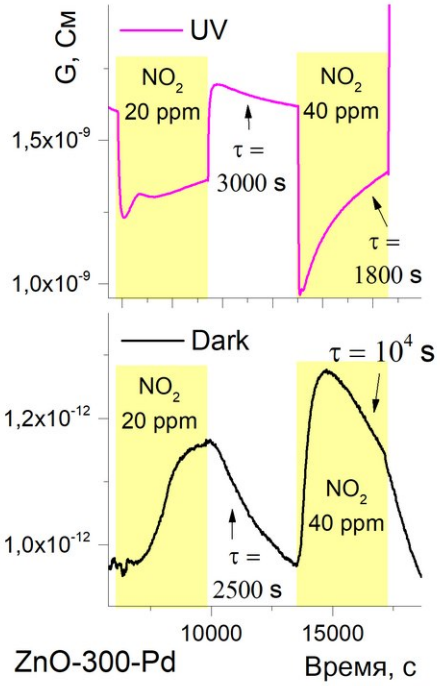


Рисунок 147. Сравнение графиков сенсорного отклика ZnO/Pd к 20 и 40 ppm NO_2 при комнатной температуре в темновых условиях (нижний график) и при УФ-подсветке (верхний график).

4.7.4. Взаимодействие с ацетоном[4]

Перед УФ-облучением образца, через проточную ячейку для *in-situ* масс-спектрометрии, с помещённым в неё образцом нанокристаллического ZnO, в течение нескольких часов пропускали смесь кислорода (100 ppm, столь низкая концентрация позволяла регистрировать поглощение кислорода при помощи масс-спектрометрии), ацетона и гелия в темноте до достижения стабильного состояния (выхода на базовую линию). В отличие от случая детектирования NO_2, при детектировании ацетона не наблюдается долговременная адсорбция газа-аналита: стационарное состояние достигается за ≈3 ч, отклонение стационарной концентрации ацетона (ΔC) от концентрации источника (300 ppm) пренебрежимо мало. На рисунке 148 показаны масс-спектры в диапазоне 10–60 m/z газовой смеси, выходящей из проточной ячейки в ходе *in-situ* масс-спектрометрического эксперимента по прямой программе («direct») в темновых условиях и при УФ-подсветке (только для этапа при 30 °C). Показано, что УФ-облучение значительно повлияло на концентрацию ацетона, углекислого газа, кислорода и воды, в газовой смеси, претерпевшей контакт с образцом нанокристаллического ZnO. В то же время, не было обнаружено промежуточных продуктов фотоокисления ацетона.

4 При подготовке раздела использована статья автора:
Highly active nanocrystalline ZnO and its photo-oxidative properties towards acetone vapor / A. Chizhov, **P. Kutukov**, A. Gulin, A. Astafiev, M. Rumyantseva // *MICROMACHINES*. — 2023. — Vol. 14, no. 5. — P. 912. EDN: MZNEZB. DOI: 10.3390/mi14050912.

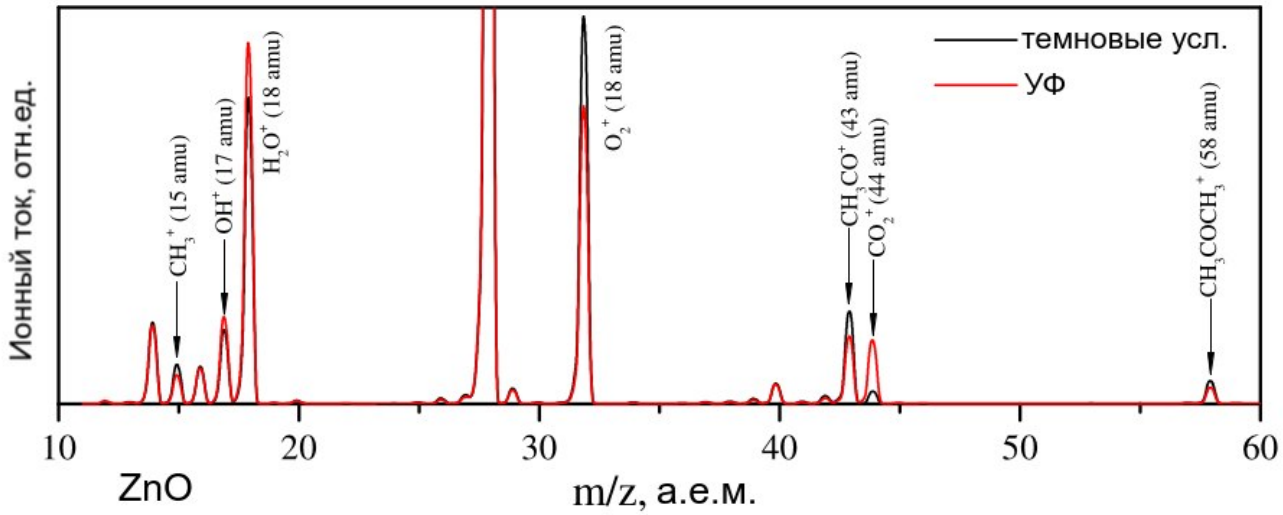


Рисунок 148. In-situ масс-спектры газовой смеси, выходящей из проточной ячейки в ходе in-situ масс-спектрометрического эксперимента по прямой программе («direct») для ZnO в темновых условиях и при УФ-подсветке (УФ), T = 30 °C. Настройки ионизатора «по умолчанию» (энергия электронов 70 эВ).

На рисунке 149 показаны кривые ионного тока, соответствующие концентрациям ацетона, O_2, CO_2 и H_2O в газовой смеси, выходящей из проточной ячейки в ходе *in-situ* масс-спектрометрического эксперимента по прямой программе («direct»). Для наблюдения за концентрациями вышеуказанных молекул были выбраны массовые числа (m/z), соответствующие максимальному сигналу в их масс-спектрах: m/z = 43 и 58 для ацетона (фрагмент CH_3CO^+), m/z = 32 для O_2^+, m/z = 44 для CO_2^+ и m/z = 18 для H_2O^+. При комнатной температуре (30 °C), сразу после включения УФ-подсветки наблюдалось увеличение концентрации ацетона, что свидетельствует о фотодесорбции ацетона с поверхности нанокристаллического ZnO под действием УФ-излучения. Далее концентрация ацетона в газовой смеси медленно снижается и становится меньше, чем концентрация ацетона в темновых условиях, что указывает на фотоактивируемое окисление ацетона на поверхности нанокристаллического ZnO. Наконец, при отключении УФ-облучения наблюдался пик поглощения ацетона из газовой фазы, симметричный пику фотодесорбции, что свидетельствует о восстановлении исходной (в темновых условиях) поверхностной концентрации адсорбированных молекул на поверхности ZnO. Таким образом, фотодесорбция ацетона, в отличие от фотоадсорбции NO_2 и O_2, является обратимой. Также обнаружено, что УФ-облучение образцов ZnO сопровождалось потреблением кислорода из газа-носителя и выделением CO_2, что подтверждает предположение о фотоокислении ацетона на поверхности нанокристаллического ZnO в соответствии с реакцией (102).

$$CH_3(CO)CH_3 + 4\,O_2 \xrightarrow{h\nu} 3\,CO_2 + 3\,H_2O \quad (102)$$

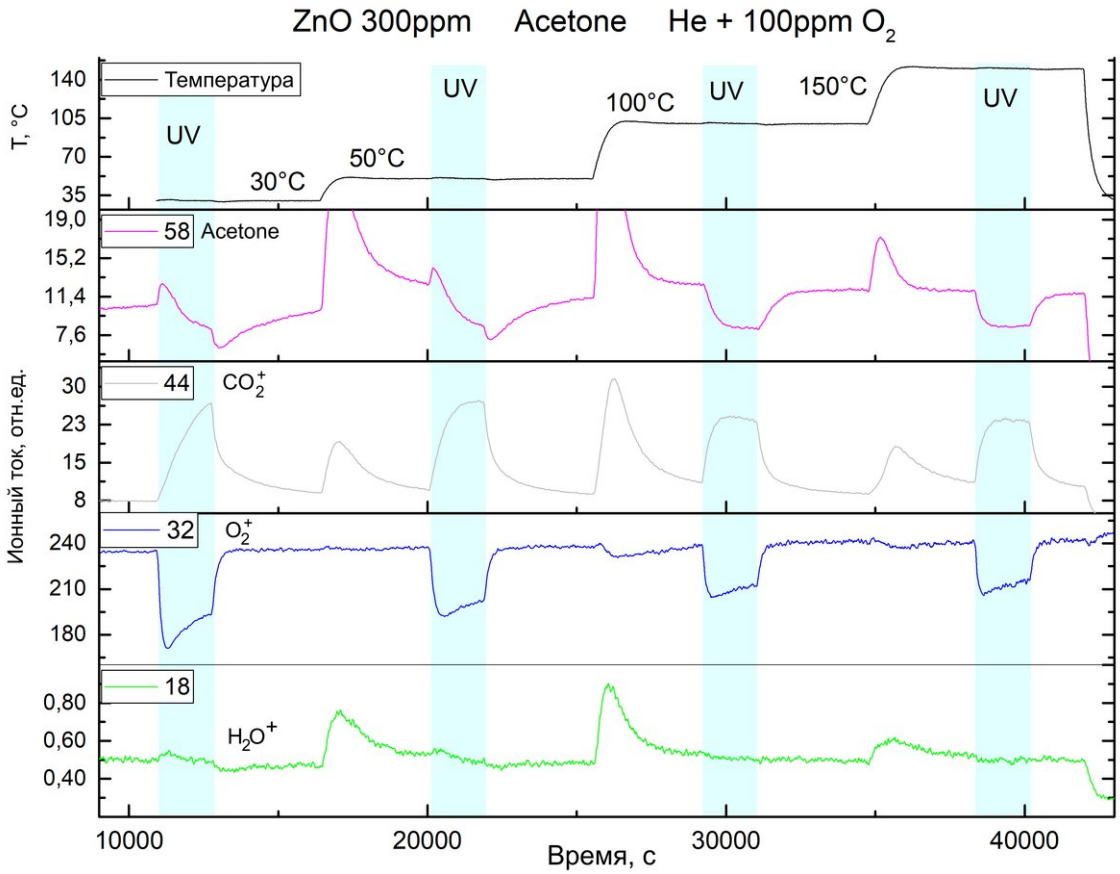


Рисунок 149. Результаты in-situ масс-спектрометрического эксперимента для образца нанокристаллического ZnO в атмосфере, содержащей 300 ppm ацетона и 100 ppm O_2 в He.

Кинетика потребления ацетона и кинетика выделения CO_2 в ходе реакции фотоокисления согласуются друг с другом: скорости этих процессов растут после начала УФ-облучения и выходят на плато при достаточной длительности УФ-облучения. Однако кинетика потребления кислорода содержит значительные отличия: сразу после включения УФ-подсветки наблюдается быстрое поглощение кислорода из газа-носителя, затем скорость этого процесса снижается и выходит на плато. Быстрое поглощение кислорода при включении УФ-подсветки может быть обусловлено двумя факторами: во-первых, как было показано, для нанокристаллических оксидов имеет место фотоадсорбция кислорода, которая может происходить параллельно процессу фотоокисления ацетона на поверхности оксида; во-вторых, к моменту начала УФ-облучения на поверхности материала уже присутствует некоторое количество адсорбированного ацетона, окисление которого может происходить быстрее т. к. исключается стадия адсорбции ацетона. Под воздействием УФ-излучения в атмосфере, содержащей 100 ppm O_2 в гелии, концентрация H_2O в газовой смеси практически не изменялась, что, может указывать на адсорбцию молекул воды, образовавшихся в процессе фотоокисления ацетона, на поверхности ZnO, или на участие молекул воды в процессе фотоокисления.

При УФ-облучении нанокристаллического ZnO при температуре 30 °C, конверсия ацетона в газовой смеси с содержанием кислорода 100 ppm достигает 10 %. Чтобы приблизить условия *in-situ* масс-спектрометрического эксперимента к условиям работы сенсорного материала в практических применениях, а также понять, как влияет концентрация кислорода в газовой смеси на поведение нанокристаллического ZnO при детектировании ацетона, последующие эксперименты проводили с использованием синтетического воздуха как газа-носителя (состав газовой смеси: 21 % O_2 + 79 % N_2 + 300 ppm ацетона). Было обнаружено, что в синтетическом воздухе (рис. 150) конверсия ацетона над нанокристаллическим ZnO достигает 85 % в аналогичных условиях УФ-активации. Под воздействием УФ-излучения с использованием синтетического воздуха в качестве газа-носителя (21 об.% O_2), концентрация H_2O в газовой смеси увеличивается, при этом при повышенных температурах (100, 150 °C) появляется узкий пик быстрого поглощения воды при включении УФ-подсветки, что свидетельствует в пользу гипотезы участия адсорбированной воды в процессе фотоактивируемого окисления ацетона на поверхности нанокристаллического ZnO.

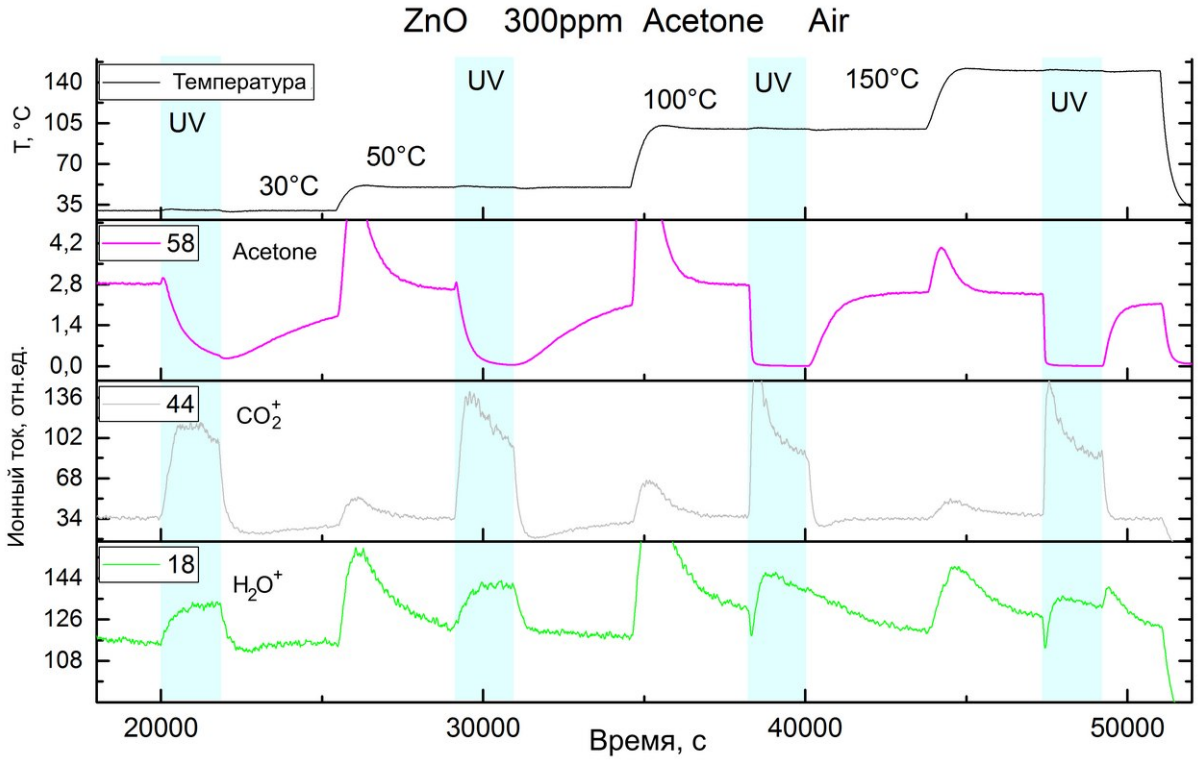
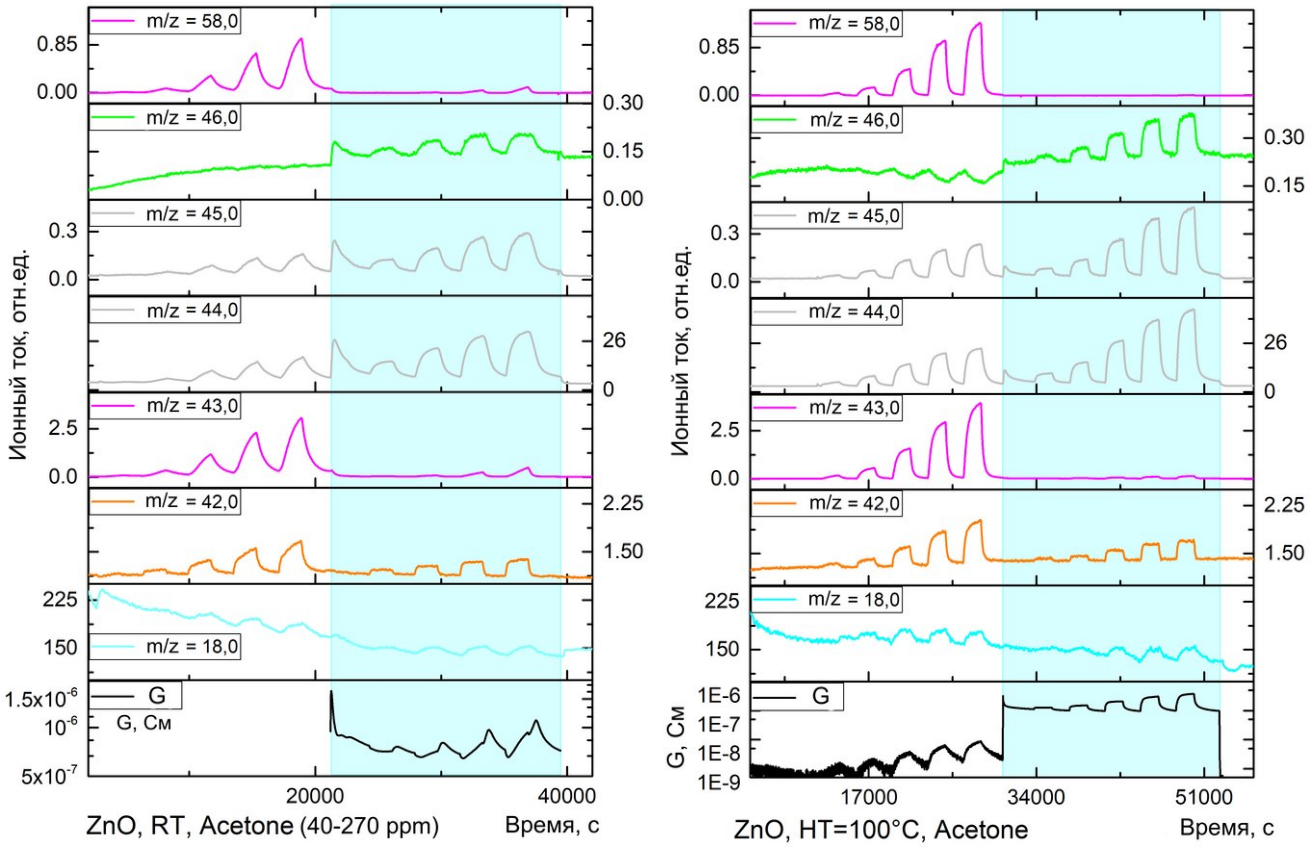


Рисунок 150. Результаты in-situ масс-спектрометрического эксперимента для образца нанокристаллического ZnO в атмосфере, содержащей 300 ppm ацетона в синтетическом воздухе.

Увеличение температуры в диапазоне 30 — 150 °C приводит к исчезновению признаков фотодесорбции ацетона с поверхности ZnO при включении УФ-подсветки, а также к увеличению конверсии ацетона (в синтетическом воздухе приближается к 100 %). Исчезновение

признаков фотодесорбции может быть вызвано недостаточной поверхностной концентрацией адсорбированного ацетона на поверхности материала в темновых условиях при повышенных температурах. Это предположение подтверждается интенсивными пиками термодесорбции, наблюдаемыми при нагревании от 30 до 50 °C и от 50 до 100 °C; в то же время, площадь пика термодесорбции при нагревании образца от 100 до 150 °C гораздо меньше. Вклад процесса термически активируемого окисления ацетона на поверхности ZnO в обоих экспериментах (рис. 149, 150) пренебрежимо мало, по сравнению с вкладом процесса фотоактивируемого окисления.

На рисунке 151 представлены результаты масс-спектрометрических экспериментов в режиме *operando* при температурах 30 и 100 °C и концентрациях ацетона 40, 75, 150, 230, 270 ppm в синтетическом воздухе («сенсорные измерения»). На них можно видеть значительное увеличение базовой проводимости оксида цинка при УФ-облучении, благодаря чему сенсорный сигнал становится в принципе измеримым. Исходя из данных о проводимости образца, можно рассчитать значения сенсорного сигнала материала. В таком режиме (периодическая подача газа-аналита) окисление ацетона наблюдается как в темновых условиях, так и при УФ-подсветке, при этом УФ-активация значительно ускоряет процесс окисления (фотоокисление), чему соответствует снижение (практически до 0) интенсивности ионного тока ацетона ($m/z = 58, 43$) и увеличение интенсивности ионных токов CO_2 ($m/z = 44, 45$) и H_2O ($m/z = 18$). При низких концентрациях ацетона (<100 ppm) характерна его полная конверсия. Отметим, что концентрация H_2O в газовой смеси, в отличие от таковой для CO_2, не увеличивается при фотоактивации. Повышение температуры до 100 °C, как в предыдущих экспериментах, приводит к увеличению конверсии ацетона, а также уменьшает характерные времена отклика и релаксации сенсорного материала.



(а) **(б)**

Рисунок 151. Результаты operando масс-спектрометрического эксперимента для образца нанокристаллического ZnO, подвергнутого воздействию ацетона в концентрациях 40, 75, 150, 230, 270 ppm в синтетическом воздухе при температуре 30 °C (а) и 100 °C (б).

Данные TR-DRIFTS (рис. 152) подтверждают адсорбцию ацетона на поверхности нанокристаллического ZnO в темновых условиях при комнатной температуре, которую отражает рост интенсивности полос поглощения 1705 $см^{-1}$, 1360 $см^{-1}$ и 1215 $см^{-1}$ [188]. Темновая адсорбция ацетона является обратимой, т. к. при отключении подачи ацетона происходит его десорбция. Как уже было установлено методом *in-situ* масс-спектрометрии, УФ-активация сопровождается частичной фотодесорбцией ацетона, и симметричной темновой адсорбцией при отключении УФ-подсветки.

Результаты *in-situ* ИК-спектроскопии при повышенной температуре (100 °C, рис. 153) согласуются с результатами *in-situ* масс-спектрометрии: темновая адсорбция ацетона при данной температуре подавлена (сигналы в ИК-спектре при напуске 300 ppm ацетона над образцом находятся на уровне шума). При УФ-облучении образца наблюдается процесс фотоактивируемого окисления, представленный ростом полос поглощения 1550-1600 $см^{-1}$, 1400-1460 $см^{-1}$, соответствующих поверхностным ацетат-анионам и гидрокарбонат-анионам

различной координации [189, 190]. При охлаждении образца до 30 °C вновь проявляется темновая адсорбция ацетона.

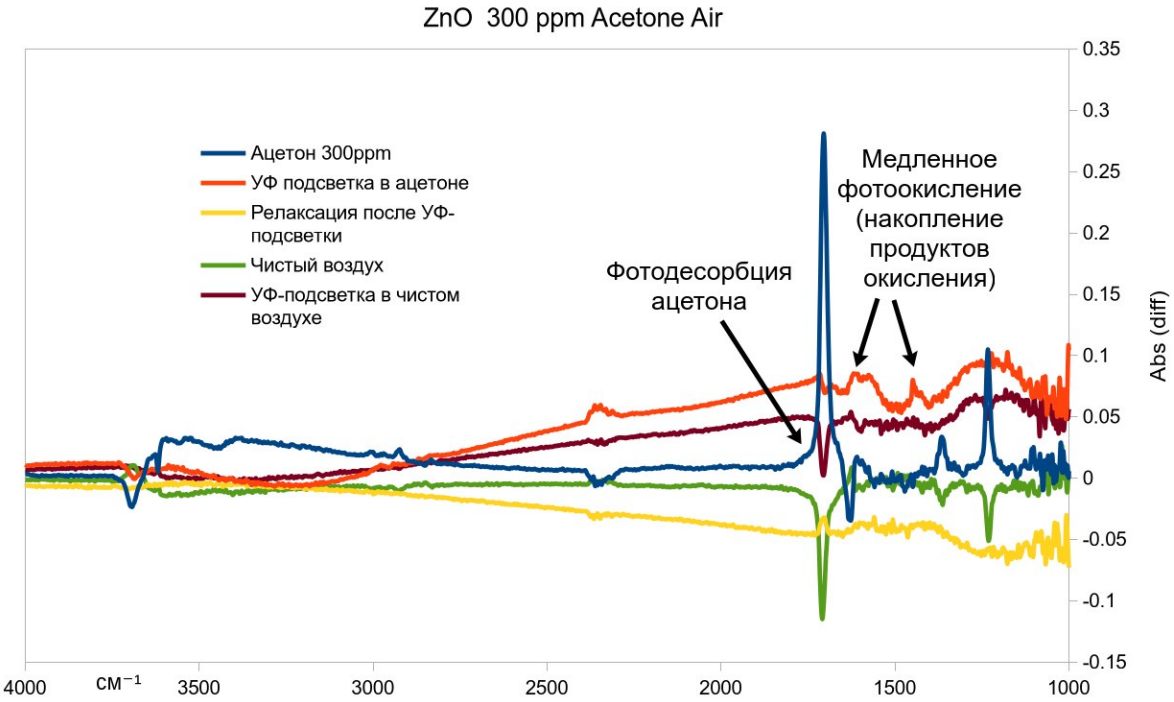


Рисунок 152. Разностные («diff») ИК-спектры образца ZnO в атмосфере, содержащей 300 ppm ацетона, при температуре 30°C (RT).

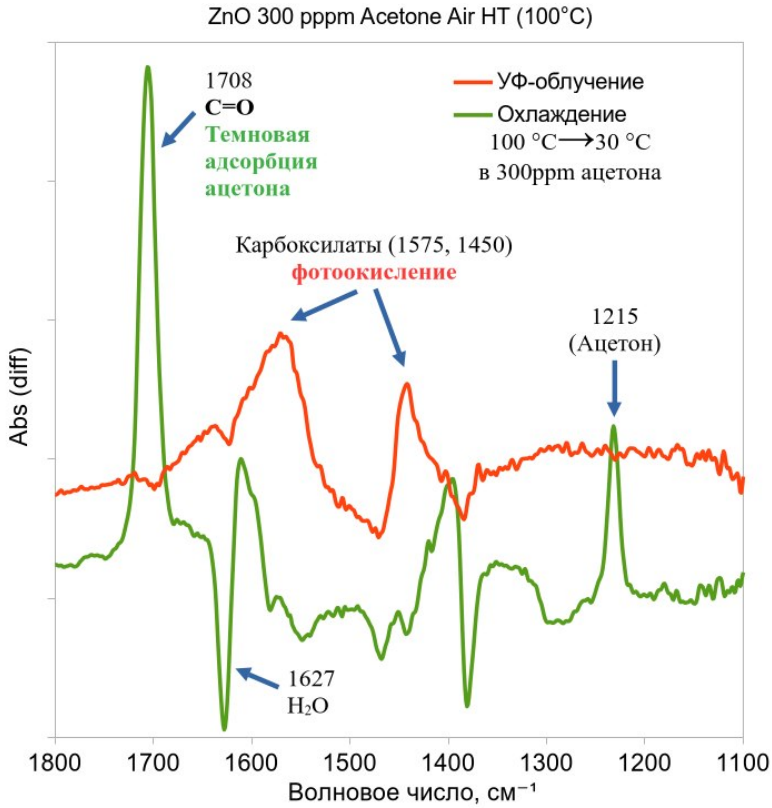


Рисунок 153. Разностные («diff») ИК-спектры образца ZnO в атмосфере, содержащей 300 ppm ацетона, при температуре 100°C (HT).

На основе ИК-спектров высокотемпературного эксперимента (HT, рис. 153) были рассчитаны кинетические кривые (рис. 154), отражающие влияние температуры и фотоактивации на поверхностную концентрацию адсорбатов ацетона и продуктов его окисления.

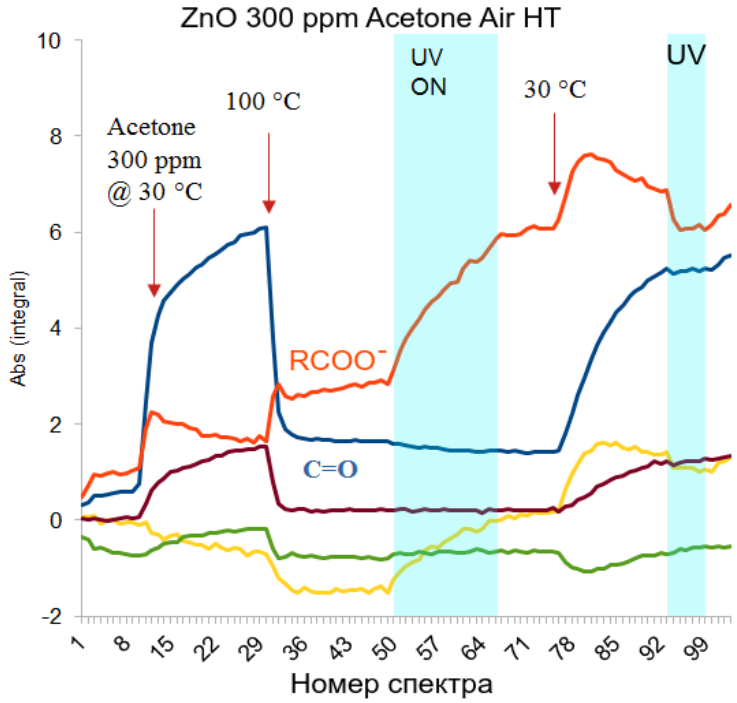


Рисунок 154. Кинетические кривые, рассчитанные на основе данных ИК-спектроскопии ZnO в атмосфере, содержащей 300 ppm ацетона, для наиболее интенсивных полос поглощения.

Поведение оксидов In_2O_3 и SnO_2 в условиях детектирования ацетона при УФ-активации схоже с поведением оксида цинка в части темновой адсорбции, фото- и термодесорбции ацетона: на зависимостях ионного тока ацетона (m/z = 58, рис. 155, рис. 156), как и ранее, можно наблюдать симметричные пики обратимой фотодесорбции, соответствующей темновой адсорбции и пики термодесорбции (на границе изотермических участков). Можно видеть, как площадь пиков фотодесорбции и темновой реадсорбции, как и в случае ZnO, уменьшается с ростом температуры, что свидетельствует о смещении адсорбционного равновесия ацетона в сторону десорбции при повышении температуры (в темновых условиях). Отличие для этой группы оксидов (от ZnO) заключается в том, что в интервале температур 30—100 °C для них не характерно фотоокисление: на рисунках 155-156 на кривых ионного тока ацетона практически отсутствуют участки поглощения ацетона при УФ-подсветке. При этом наблюдается выделение CO_2 при УФ-подсветке, однако это можно объяснить фотодесорбцией CO_2, которая, как было показано ранее, характерна для всех оксидов даже в чистом синтетическом воздухе. При 150 °C появляется слабовыраженное поглощение ацетона при УФ-подсветке.

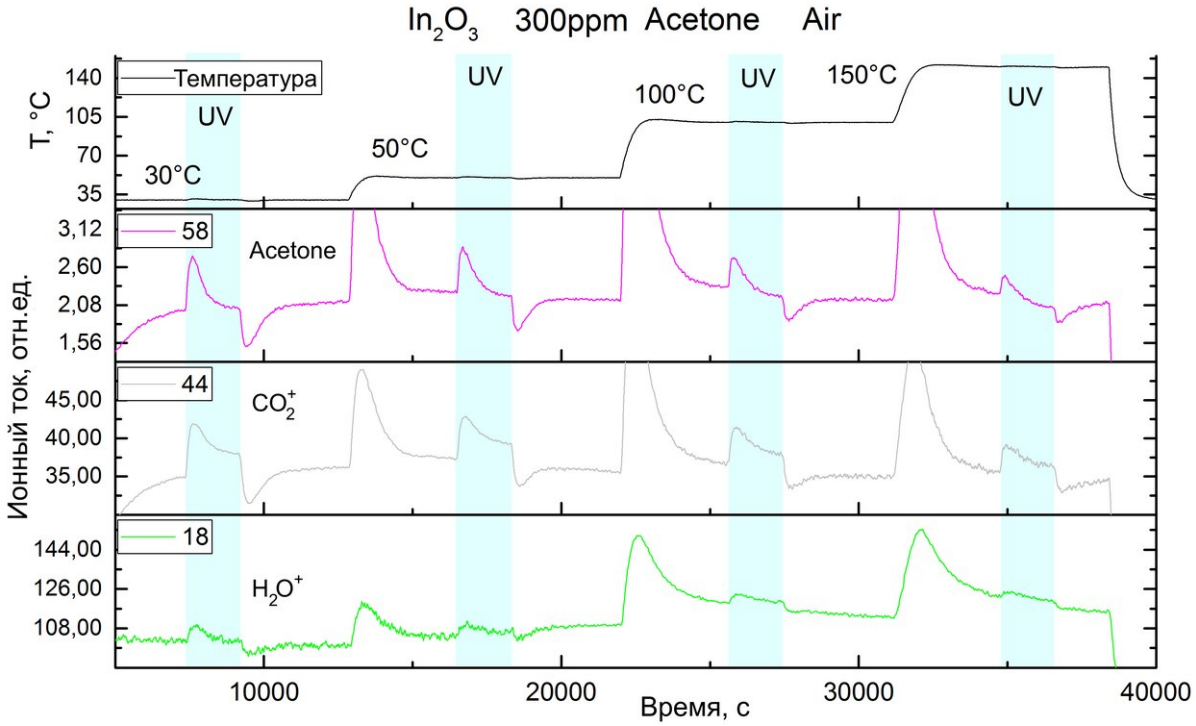


Рисунок 155. Результаты in-situ масс-спектрометрического эксперимента для образца нанокристаллического In_2O_3 в атмосфере, содержащей 300 ppm ацетона в синтетическом воздухе.

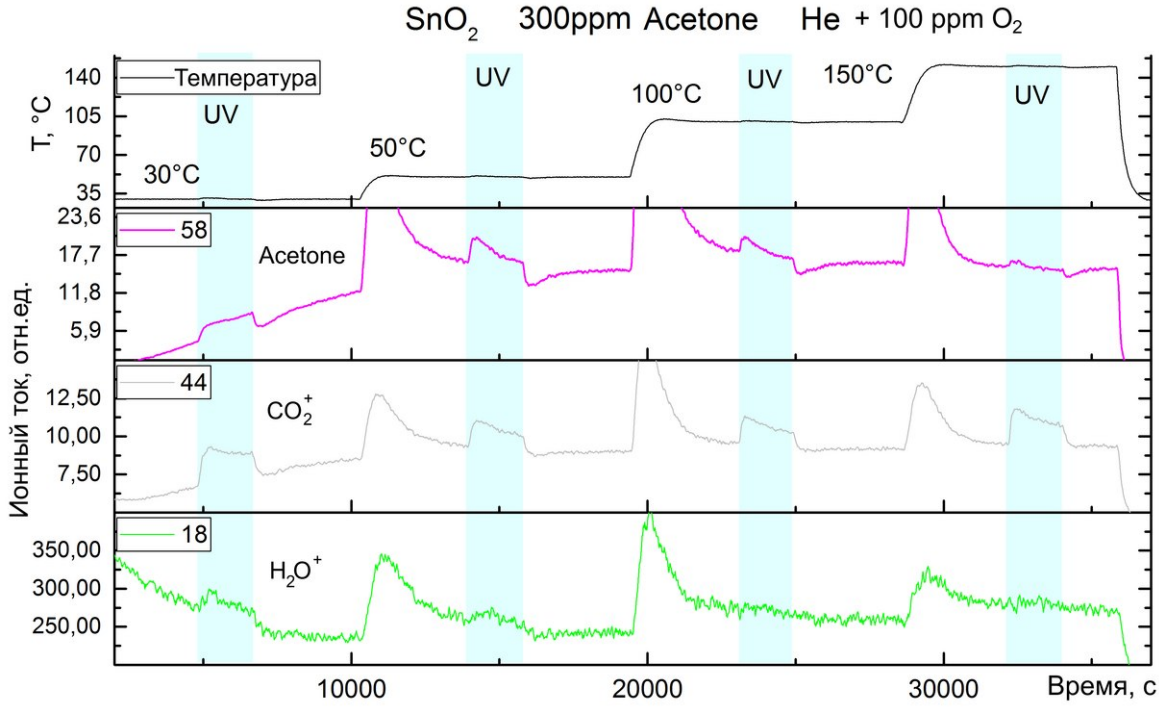


Рисунок 156. Результаты in-situ масс-спектрометрического эксперимента для образца нанокристаллического SnO_2 в атмосфере, содержащей 300 ppm ацетона и 100 ppm O_2 в гелии.

In-situ ИК-спектры диффузного отражения оксидов индия и олова менее интенсивны и хуже разрешены, чем таковые для ZnO. Для решения этой проблемы пришлось прибегнуть к регистрации спектров тонкого слоя порошка на отражающей подложке (алюминиевая фольга). Сильно выраженный дрейф базовой линии в следствие генерации неравновесных носителей

заряда при УФ-активации также затрудняет анализ спектров. На них (рис. 157) можно чётко выделить только полосы поглощения, соответствующие адсорбированному ацетону (1705 $см^{-1}$, 1360 $см^{-1}$ и 1215 $см^{-1}$ [188]). Были рассчитаны кинетические кривые для интенсивностей этих полос поглощения (рис. 158), которые отражают влияние фотоактивации на поверхностную концентрацию адсорбатов ацетона при комнатной температуре (30 °C, RT) — фотодесорбцию ацетона, что согласуется с данными *in-situ* масс-спектрометрии.

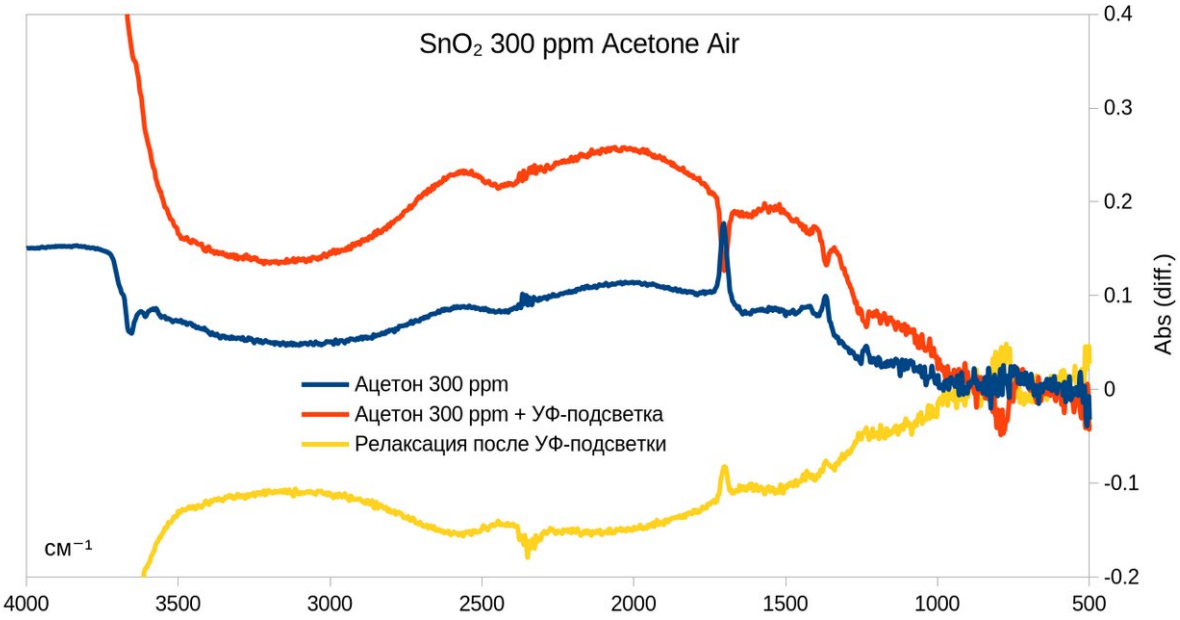


Рисунок 157. Разностные («diff») ИК-спектры образца SnO_2 в атмосфере, содержащей 300 ppm ацетона в сухом синтетическом воздухе, при температуре 30°C (RT).

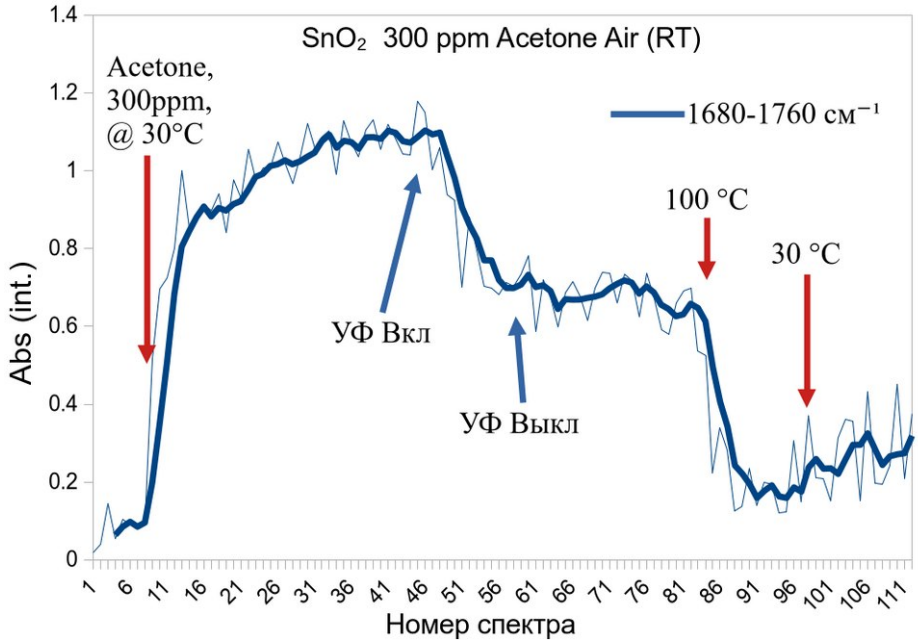


Рисунок 158. Кинетические кривые, рассчитанные на основе данных ИК-спектроскопии SnO_2 в атмосфере, содержащей 300 ppm ацетона в сухом синтетическом воздухе, для наиболее интенсивных полос поглощения при 30 °C (RT).

Модифицирование исследуемых нанокристаллических оксидов платиной или палладием не приводит фотоокислению ацетона на поверхности материалов на основе нанокристаллических оксидов SnO_2 и In_2O_3. Данные ИК-спектроскопии для нанокомпозитов (рис. 159-161) практически совпадают с таковыми для чистых оксидов — наблюдается темновая адсорбция, частичная фотодесорбция и фотоокисление ацетона на поверхности нанокомпозитов на основе ZnO. В случае нанокомпозитов на основе In_2O_3 и SnO_2 наблюдается лишь темновая адсорбция фотодесорбция ацетона.

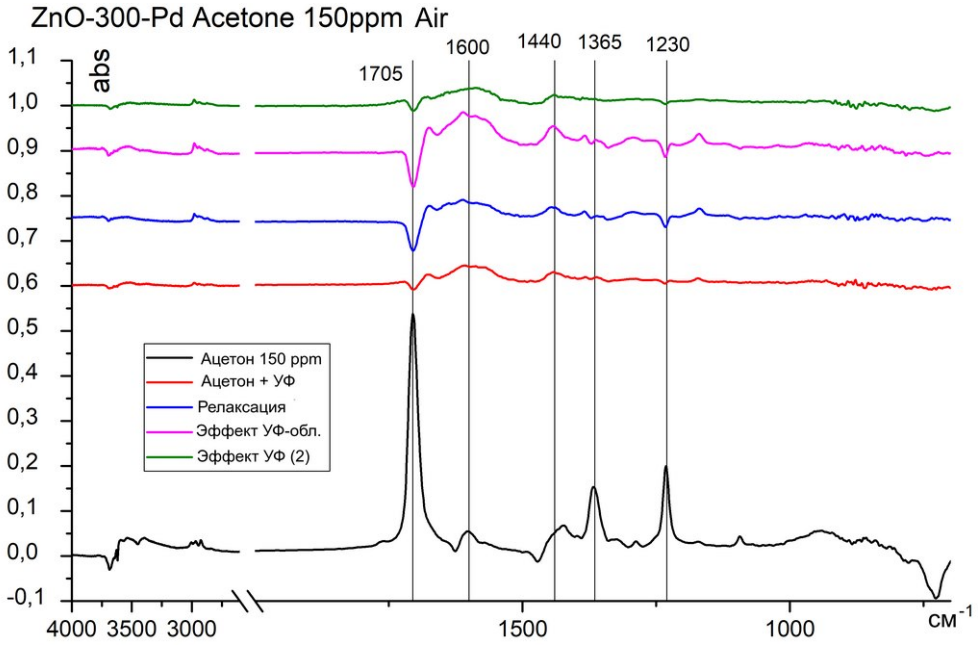


Рисунок 159. Дифференциальные (разностные, diff) ИК-спектры образца ZnO/Pd в атмосфере, содержащей ацетон (150 ppm), при температуре 30°C (RT).

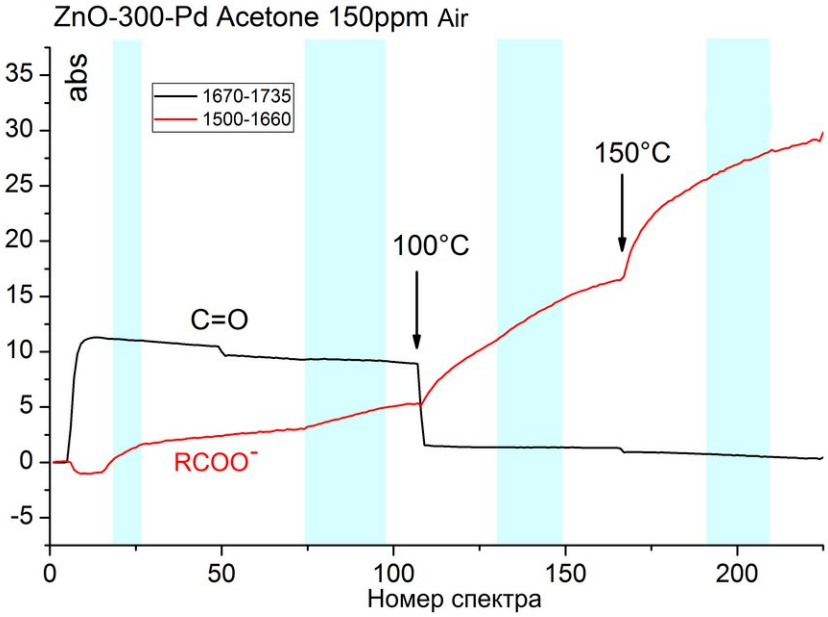


Рисунок 160. Кинетические кривые, рассчитанные на основе данных ИК-спектроскопии ZnO/Pd в атмосфере, содержащей 150 ppm ацетона, для наиболее интенсивных полос поглощения.

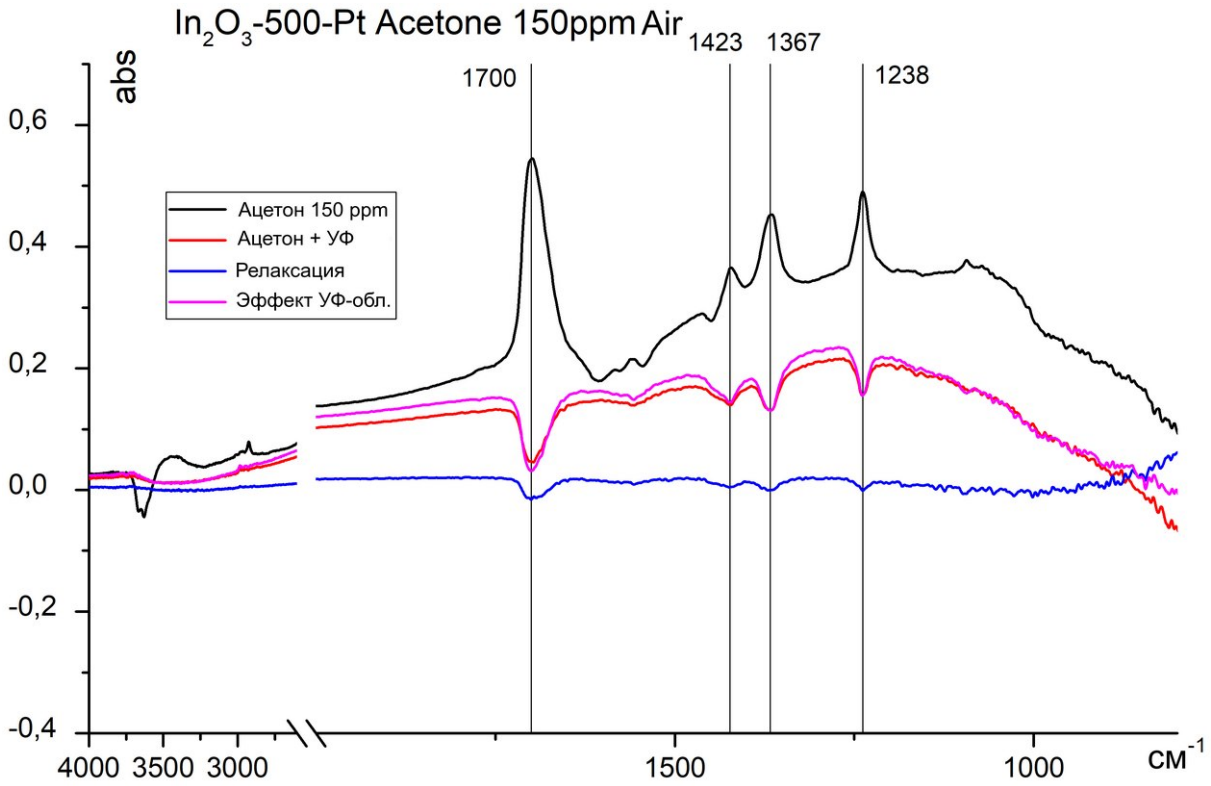


Рисунок 161. Дифференциальные (разностные, diff) ИК-спектры образца In_2O_3/Pt в атмосфере, содержащей ацетон (150 ppm), при температуре 30°C (RT).

Тем не менее, из данных *operando* масс-спектрометрии (рисунки 162, 163) следует, что эффект от модифицирования всё-таки есть: при повышении температуры до 100-150 °C наблюдается уменьшение ионного тока при m/z = 58 и 43, соответствующее темновому поглощению ацетона. Одновременно наблюдается выделение CO_2 (m/z = 44) и H_2O (m/z = 18). Таким образом, в области повышенных температур на нанокомпозитах на основе оксидов индия и олова начинается термически активируемое окисление ацетона, которое не было отмечено для чистых матриц. Это обусловлено понижением энергии активации процесса за счёт спилловера кислорода на кластерах модификаторов в диапазоне температур 100-150 °C [89]. Поглощение кислорода слишком мало, по сравнению с его концентрацией в синтетическом воздухе, вследствие чего его невозможно зарегистрировать при помощи масс-спектрометрии.

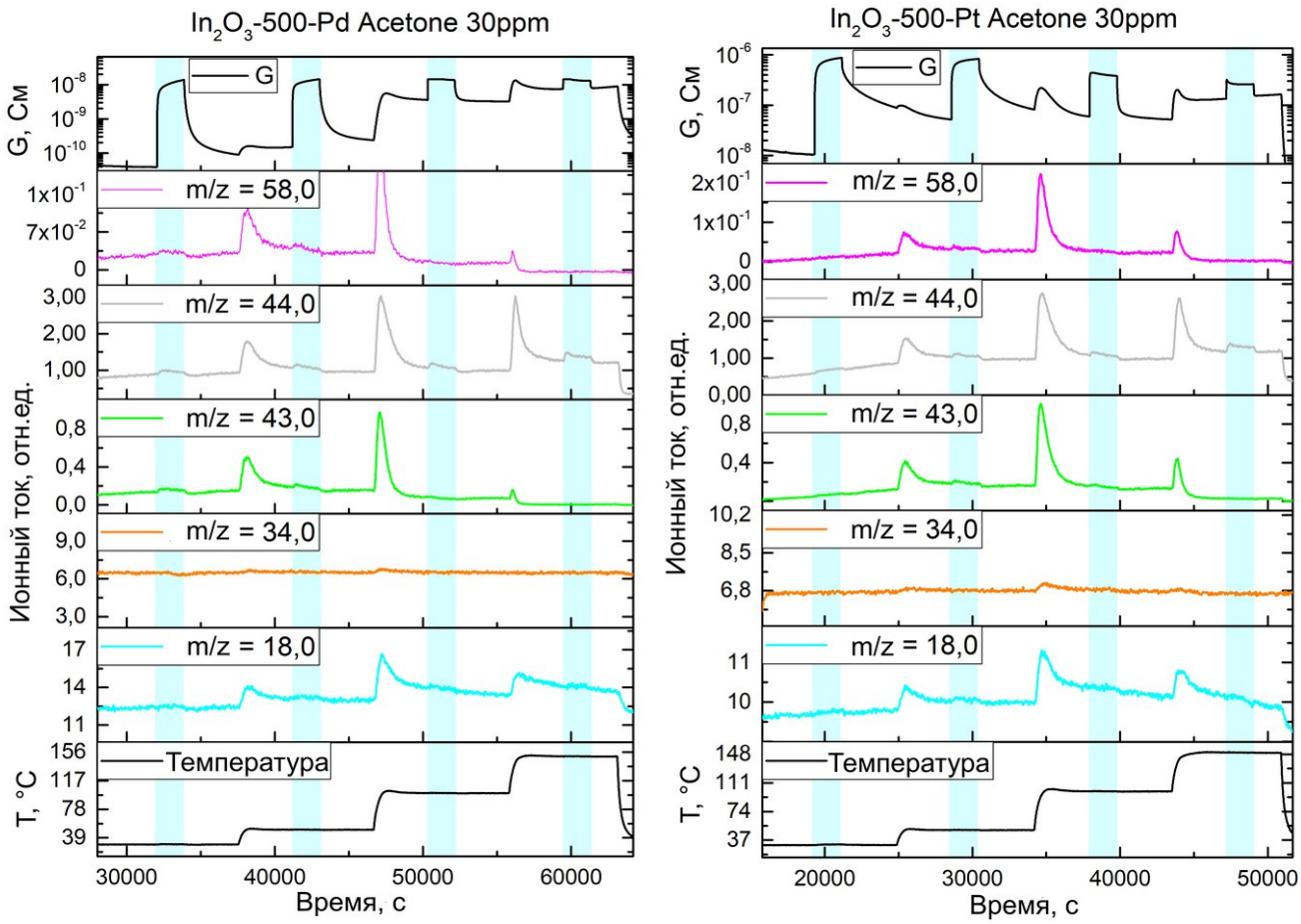
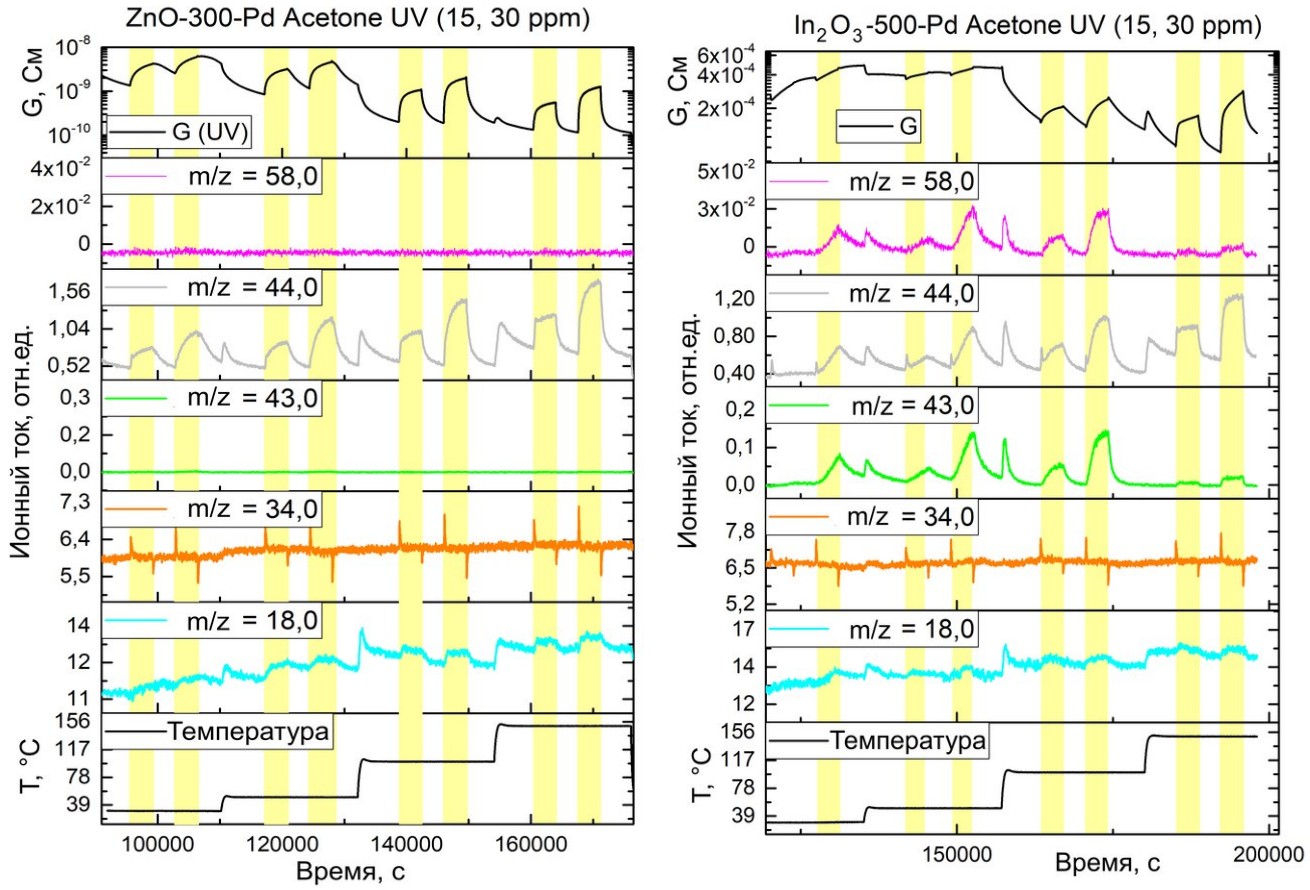


Рисунок 162. Результаты operando масс-спектрометрического эксперимента по прямой программе («direct») для образцов нанокомпозитов In_2O_3/Pd (а) и In_2O_3/Pt (б), подвергнутых воздействию ацетона (30 ppm) в синтетическом воздухе, при постоянной УФ-подсветке. Настройки ионизатора с уменьшенной фрагментацией (энергия электронов 30 эВ). Результаты масс-спектрометрического эксперимента для SnO_2 практически совпадают с представленными на этом рисунке, поэтому не приводятся.

На рисунке 163 приведено сравнение *operando* масс-спектрометрических экспериментов в условиях постоянной УФ-подсветки с импульсной подачей ацетона: такая модификация программы эксперимента использовалась для измерения величины сенсорного сигнала материалов (раздел 3.3.3). Можно видеть, что на выходе из проточной ячейки с образцом нанокомпозита ZnO/Pd полностью отсутствует ацетон (нулевой ионный ток при m/z = 58 и 43), т. е. конверсия ацетона для нанокомпозитов на основе ZnO в условиях УФ-активации составляет 100 % во всём рассматриваемом диапазоне температур. В то же время, для материалов на основе In_2O_3 и SnO_2 (масс-спектры для последних не приводятся, т. к. практически совпадают с таковыми для нанокомпозитов на основе In_2O_3), конверсия ацетона резко увеличивается при нагревании до 150 °C, достигая 80-90 %.



(а) **(б)**

Рисунок 163. Результаты operando масс-спектрометрического эксперимента для образцов нанокомпозитов ZnO/Pd (а) и In_2O_3/Pd (б), подвергнутых импульсному воздействию ацетона в концентрациях 15, 30 ppm в синтетическом воздухе, при постоянной УФ-подсветке (измерение сенсорного сигнала в ходе operando масс-спектрометрии). Настройки ионизатора с уменьшенной фрагментацией (энергия электронов 30 эВ). Жёлтым выделены участки подачи ацетона, для каждого температурного этапа присутствует два таких участка: первый соответствует концентрации 15 ppm, второй — 30 ppm.

Обобщая данные масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии по взаимодействию исследуемых материалов с ацетоном, можно сформулировать следующие основные выводы. Во-первых, под действием УФ-облучения ацетон частично обратимо десорбируются с поверхности всех исследуемых материалов, причём его фотодесорбция протекает быстрее на немодифицированных материалах (рис. 155, 162). Замедление фотодесорбции ацетона за счёт модифицирования полупроводниковых оксидов платиной и палладием отражает частичное разделение неравновесных носителей заряда контактом Шоттки и свидетельствует об участии электронов полупроводниковой матрицы в фотодесорбции. Во-вторых, фотоактивируемое окисление ацетона при комнатной температуре происходит только на поверхности материалов на основе ZnO, что коррелирует с изменением энергии связи M-O (приведены в разделе 4.7.3.6, рис. 143). Это свидетельствует о вовлечении в реакцию окисления не только

хемосорбированного кислорода, но и решёточного, т. е. процесс может протекать по механизму Марса-ван-Кревелена. В-третьих, модифицирование нанокристаллических оксидов индия и олова Pt или Pd приводит к понижению энергии активации термически активируемого окисления ацетона на поверхности материала, но не приводит к появлению фотоактивируемого окисления на поверхности нанокомпозитов на основе In_2O_3 и SnO_2 при комнатной температуре.

4.7.4.1. Сенсорные свойства при детектировании ацетона

На рисунке 164 приведены температурные зависимости сенсорного отклика, полученные в ходе сенсорных измерений для образцов исследуемых нанокристаллических оксидов в темновых условиях и при УФ-активации. Сопоставляя сенсорные свойства исследуемых нанокристаллических оксидов, проявляемые при детектировании ацетона, с данными *in-situ* масс-спектрометрии и *in-situ* ИК-спектроскопии, можно сделать вывод, что фотодесорбция ацетона подавляет сенсорный сигнал при комнатной температуре (в области наибольшего практического интереса). Только в случае оксида цинка фотоактивация оказывает положительное влияние на сенсорный сигнал за счёт потребления хемосорбированного кислорода, а также образования кислородных вакансий (механизм Марса-ван-Кревелена), при фотоактивируемом окислении ацетона на поверхности материала. In_2O_3 проявляет инверсию сенсорного отклика.

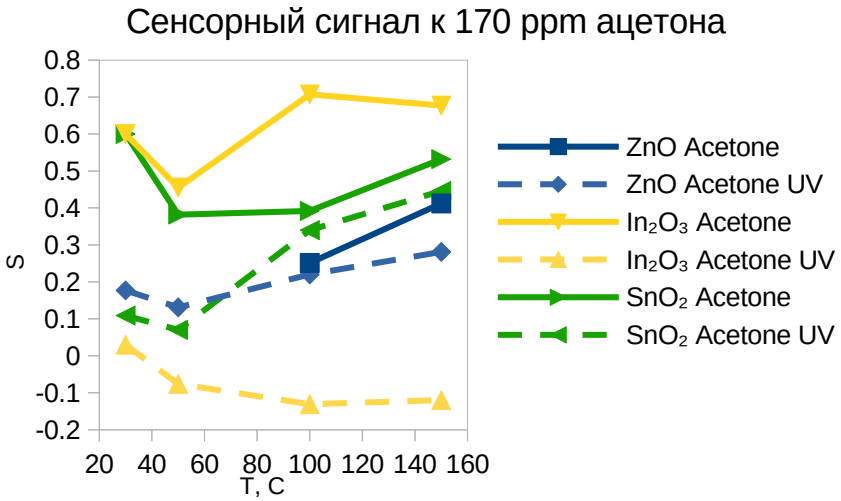


Рисунок 164. Зависимости сенсорного сигнала образцов нанокристаллических оксидов от температуры в темновых условиях и при УФ-активации («UV») при детектировании ацетона (170 ppm).

Что касается сенсорных свойств нанокомпозитов при детектировании ацетона (30 ppm), то на зависимостях сенсорного отклика от температуры (рис. 165) можно отметить инверсию сигнала при комнатной температуре в темновых условиях, а также значительный вклад фотоактивируемого окисления ацетона на поверхности материала в сенсорный отклик для

нанокомпозитов на основе нанокристаллического оксида цинка. Увеличение величины сенсорного отклика ZnO в условиях УФ-активации с ростом температуры согласуется с ростом конверсии ацетона в реакции его фотоокисления. В случае нанокомпозитов на основе ZnO, в отличие от немодифицированного оксида цинка, не наблюдается признаков подавления сенсорного отклика за счёт фотодесорбции газа-аналита с поверхности материала, что можно объяснить разделением неравновесных носителей контактом Шоттки, что делает фотодесорбцию ацетона с поверхности нанокомпозита менее вероятной. Меньшая величина сенсорного сигнала нанокомпозита ZnO/Pt, по сравнению с ZnO/Pd, в условиях УФ-активации связана с исключительным распределением модификатора на поверхности этого нанокомпозита, приводящем к стабилизации высоты поверхностных потенциальных барьеров (разделы 4.2, 4.6.3). Величина сенсорного отклика нанокомпозитов на основе In_2O_3 и SnO_2 при повышении температуры (≥ 100 °C) увеличивается и превышает таковую для немодифицированных оксидов индия и олова, благодаря ускорению реакции термически активируемого окисления ацетона на поверхности материала за счёт эффекта спилловера кислорода.

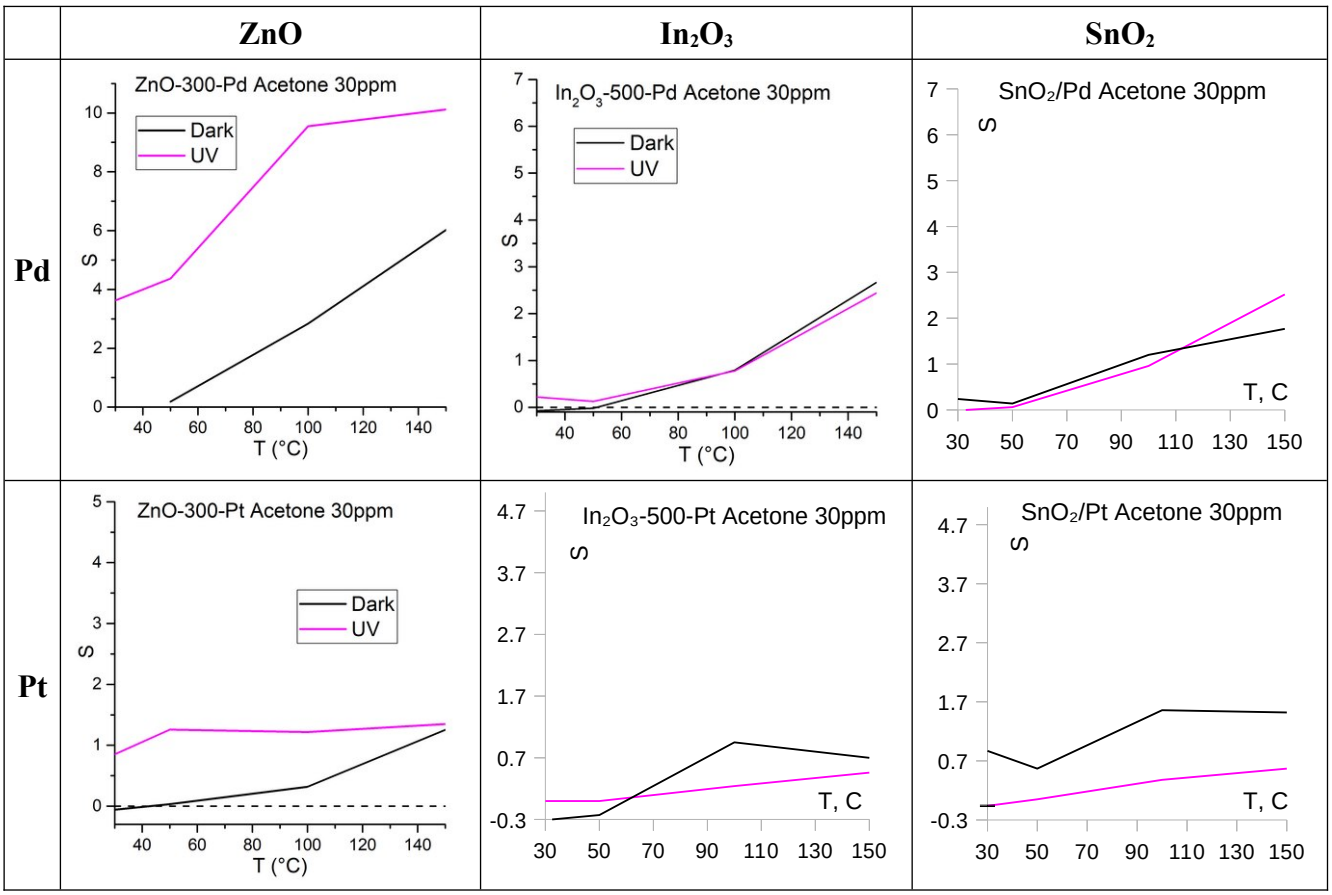


Рисунок 165. Зависимости сенсорного сигнала образцов нанокомпозитов от температуры в темновых условиях и при УФ-активации при детектировании ацетона (30 ppm).

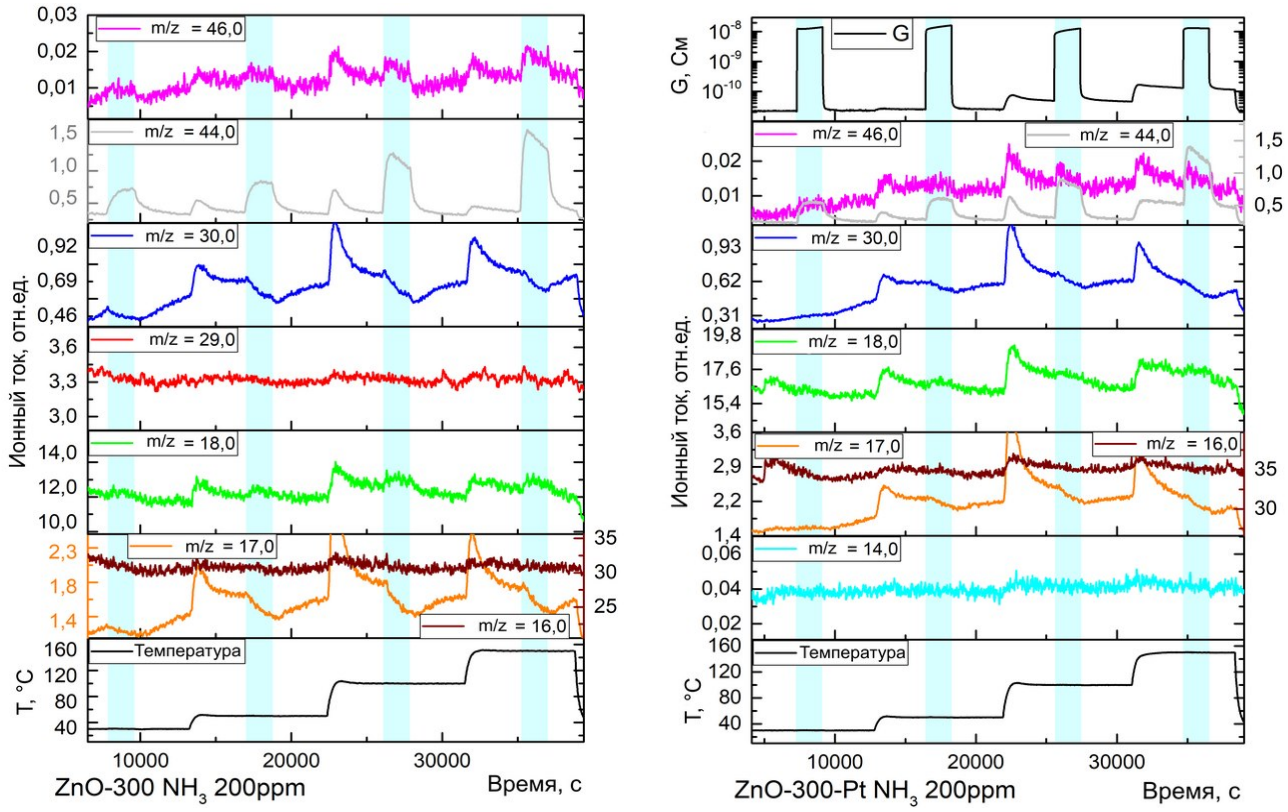
4.7.5. Взаимодействие с NH_3

Масс-спектры, представленные в данном разделе были зарегистрированы при энергии электронов ионизатора 30 эВ (уменьшенная фрагментация).

4.7.5.1. Материалы на основе ZnO

На рисунке 166а представлены результаты, полученные методом operando масс-спектрометрии для образца немодифицированного нанокристаллического оксида цинка в атмосфере, содержащей 200 ppm аммиака. Ионный ток по m/z = 17 создаётся, преимущественно, самим аммиаком ($^{14}NH_3^+$), а также фрагментом воды ($^{16}OH^+$). Ионный ток по m/z = 16 отвечает нескольким продуктам фрагментации: $^{16}O^+$, образующийся при фрагментации $^{16}O_2$ и $H_2{}^{16}O$, и $^{14}NH_2^+$, образующийся при фрагментации аммиака. Сигнал по m/z = 18 соответствует содержанию $H_2{}^{16}O$ в газовой фазе, а также NH_4^+, образующемуся при ионизации аммиака электронным ударом. Ионный ток при m/z = 44 и m/z = 46 может создаваться как $C^{16}O_2^+$ и $C^{16}O^{18}O^+$ соответственно, так и $N_2{}^{16}O^+$ и $N_2{}^{18}O^+$, соответственно. Величина ионного тока при m/z = 46 ($N^{16}O_2^+$) и соотношение сигнал/шум не соответствуют выделению NO_2 при данных настройках ионизатора. В разделе 4.7.2 было показано, что для исследуемых материалов характерна фотодесорбция CO_2, адсорбированного на поверхности при синтезе и хранении. Используемые настройки ионизатора уменьшают фрагментацию N_2, O_2 и H_2O, существенно упрощая интерпретацию графиков ионного тока в диапазоне m/z = 14÷18, однако в то же время подавляют фрагментацию CO_2 и, гипотетически, N_2O, что делает невозможным наблюдение CO_2 по ионном токам при m/z = 12 ($^{12}C^+$) и 22 ($^{12}C^{16}O_2^{2+}$). Ионный ток при m/z = 30 создаётся NO^+; ввиду подобия графиков ионного тока при m/z = 30 и m/z = 17, можно предположить, что NO образуется в ходе каталитического окисления аммиака на металлических поверхностях спектрометра, а также может содержаться в качестве примеси в ПГС. Экспериментально было установлено, что пропускание 200 ppm аммиака в сухом синтетическом воздухе через пневматическую арматуру, изготовленную из никелированной латуни, нагретую до 60-70 °C (максимальная рабочая температура узла ионизатора и соленоидных клапанов), сопровождается появлением конденсата в выходных трубках. Содержание NO в ПГС было измерено при помощи NO_x-анализатора и составило 0,15 ppm ± 20%. Однако, в ходе экспериментов как с NO_x-анализатором, так и с масс-спектрометром, было обнаружено, что регистрируемое содержание NO кратно возрастает после прекращения подачи аммиака с последующей подачей кислородсодержащего газа-носителя (синтетический воздух), что соответствует процессу каталитического окисления и иллюстрирует сложность экспериментальной работы с аммиаком. Из-за высокой интенсивности сигнала, создаваемого процессом каталитического окисления в

самом приборе, при m/z = 30, невозможно зарегистрировать присутствие NO как фрагмента N_2O. Таким образом, в данном случае невозможно достоверно установить природу частиц с m/z = 44 на основе лишь масс-спектрометрии. Для исключения содержания NO в газовой смеси, подаваемой в ячейку с образцом, мощность катушек соленоидных клапанов, используемых на входной стороне, была снижена так, чтобы не допускать нагрева рабочего тела выше 40 °C (остальные элементы установки, входящие в контакт с газовой смесью, содержащей как аммиак, так и кислород, выполнены из фторопласта, либо имеют комнатную температуру).



(а) **(б)**

Рисунок 166. Результаты operando масс-спектрометрического эксперимента по «прямой» программе в атмосфере 200 ppm аммиака в синтетическом воздухе: (а) для образца нанокристаллического ZnO; (б) для образца нанокомпозита ZnO/Pt.

Тем не менее, исходя из данных масс-спектрометрии, демонстрирующих одновременное поглощение аммиака (m/z = 17) и выделение газообразных продуктов с m/z = 44, ускоряющиеся при УФ-облучении, можно предположить, что реализуется фотоактивируемое окисление аммиака, или, по крайней мере, фотоадсорбция аммиака на поверхности материалов на основе ZnO. Небольшое выделение воды (m/z = 18) поддерживает предположение о фотоокислении. Дополнительный эксперимент, проведённый только для образца нанокристаллического ZnO, с использованием энергии электронов ионизатора 70 эВ (стандартная фрагментация), показал, что ионный ток при m/z = 12 увеличивается с ростом температуры образца, что соответствует

термодесорбции CO_2 и разложению поверхностных карбонатов. В то же время ионный ток при m/z = 12 практически не увеличивается при УФ-подсветке, что свидетельствует о выделении N_2O. Увеличение температуры, как и при взаимодействии с ацетоном (раздел 4.7.4), увеличивает конверсию аммиака в реакции его фотоокисления.

Модифицирование нанокристаллического ZnO платиной или палладием не приводит к качественным изменениям результатов масс-спектрометрических экспериментов (рис. 166б, 167). Можно отметить двукратное увеличение ионного тока при m/z = 44 в темновых условиях при температуре 150 °C, по сравнению с немодифицированным оксидом, что может соответствовать каталитическому эффекту модификаторов в реакции термически-активируемого окисления аммиака на поверхности материала.

В темновых условиях аммиак продолжительное время адсорбируется на поверхности материалов, насыщение поверхности достигается спустя 8-12 ч, что проявляется плавным возрастанием ионного тока при m/z = 17 в начале масс-спектрометрического эксперимента. Период плавного нарастания отсутствует, если образец был предварительно выдержан в атмосфере, содержащей аммиак, в течение не менее 12 ч.

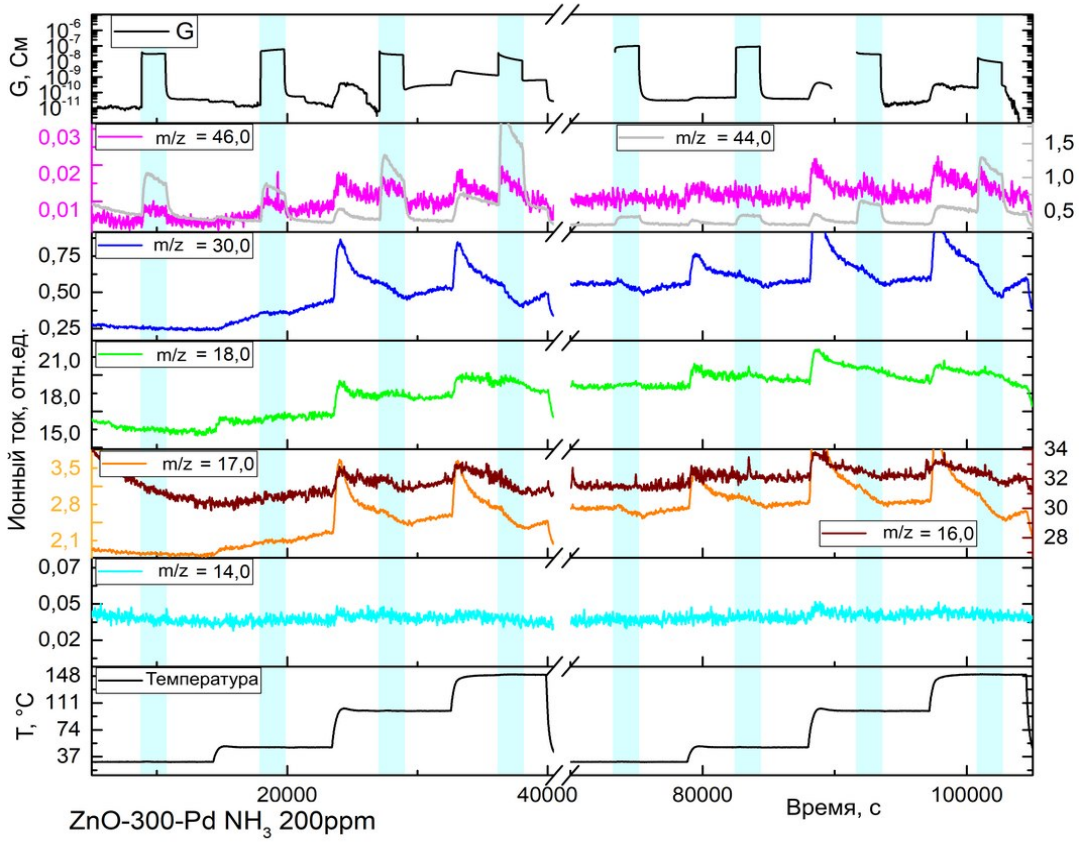


Рисунок 167. Результаты двух operando масс-спектрометрических экспериментов по «прямой» программе в атмосфере 200 ppm аммиака в синтетическом воздухе для образца нанокомпозита ZnO/Pd, проведённых со свеженанесённым образцом и после выдержки образца в атмосфере, содержащей 200 ppm аммиака, в течение 18 часов.

По данным ИК-спектроскопии для немодифицированного ZnO (рис. 168), в темновых условиях оксид цинка действительно адсорбирует аммиак. Часть полос поглощения согласуется с литературными данными и соответствует адсорбатам аммиака, связанным с льюисовскими кислотными центрами (катионами цинка), с поверхностными ионами кислорода, а также водородными связями с гидроксильными группами (табл. 16). Нанокристаллическое состояние материала и использование сухого воздуха как газа-носителя (21% O_2) обуславливают появление дополнительных полос поглощения, соответствующих продуктам окисления аммиака. Полоса поглощения ~1460 $см^{-1}$, а также уменьшение концентрации поверхностных гидроксильных групп в диапазоне 3600-3720 $см^{-1}$, может свидетельствовать об образовании катионов аммония.

Таблица 16. Отнесение полос поглощения для ИК-спектров ZnO в NH_3 [90, 104, 106, 108, 191, 192].

Линия	Идентификация
1098	$\nu_s\ NO_2^-/NO_3^-$ (1000-1100 характерны для всех симметричных мод N-O)
1225	$\delta_s\ NH_3(H_3N \rightarrow Zn)$
1300	$\nu_{as}\ NO_3^-\ split\ (Zn-O-N\ \ assym.)$
1325	$\nu_s\ NO_2^-\ nitro$
1360	$NO_2^-\ nitro$ («часто наблюдается при разложении нитро-соединений»)
1400	$\nu_{as}\ NO_2^-\ nitro$
1425-1460	$\delta\ NH_4^+$
1500	$\nu_{as}\ monodent.\ NO_3^-\ split\ (N=O\ \ asym.)$
1517-1556	$N,\ O-bidentate\ NO_2^-\ (N=O)$, $\nu_{as}\ monodent.\ NO_3^-\ split\ (N=O)$
1578	$\nu_{as}\ bidentate\ NO_3^-\ split\ (N=O)$
1629	$\delta_{as}\ NH_3(H_3N \rightarrow Zn)$
2205	N_2O_{ads} или $-NCO_{ads}$
3320-3380	$\nu_s, \nu_{as}\ NH_3$
3600-3720	$-OH_{surf}$

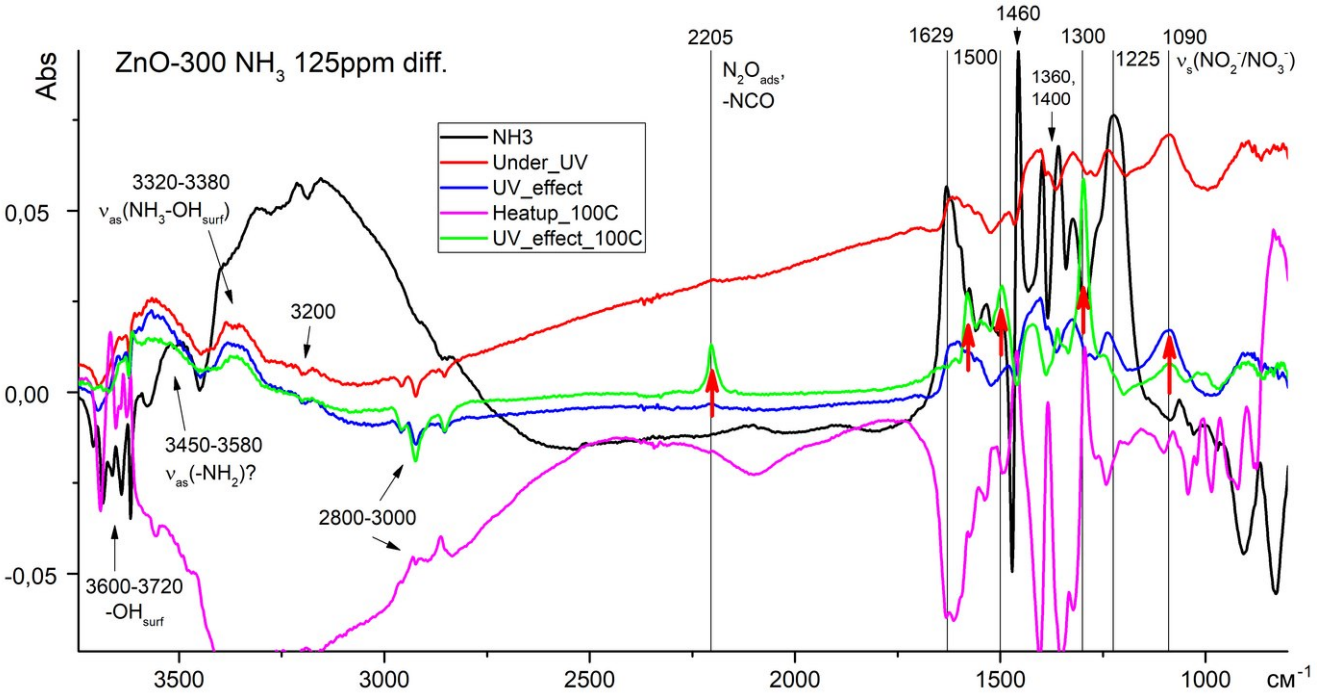


Рисунок 168. Разностные («diff») ИК-спектры образца нанокристаллического ZnO в атмосфере, содержащей 125 ppm аммиака, при температуре 30°C в темновых условиях («NH3»), при УФ-подсветке («Under_UV»), после УФ-подсветки («UV_effect»); и при нагревании до 100 °C («Heatup_100C»), с последующим УФ-облучением при 100 °C («UV_effect_100C»). Красными стрелками выделены полосы поглощения, интенсивность которых увеличивается вследствие УФ-облучения.

В темновых условиях окисление аммиака на поверхности материала проходит с образованием нитритных групп. Последние десорбируются при нагревании до 100 °C, как и часть адсорбированного аммиака. Интересно, что в ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения, соответствующие адсорбированным нитрозил-катионам (NO^+, ~1800 $см^{-1}$ [193]), которые могли бы являться промежуточным продуктом окисления. УФ-активация при комнатной температуре вызывает появление новой полосы поглощения ~1090 $см^{-1}$, соответствующей симметричной моде валентных колебаний нитратных групп или O-координированных нитритных групп. В диапазоне температур 100-150 °C, УФ-активация существенно ускоряет окисление аммиака с образованием нитратных групп на поверхности материала, а также N_2O или изоцианатных групп (рис. 169). Так как в эксперименте не использовался CO, образование изоцианатов маловероятно (однако возможно, через образование с последующим разложением карбамата аммония и мочевины, за счёт наличия адсорбированного CO_2). Этот вывод согласуется с данными масс-спектрометрии, подтверждая предположение о выделении N_2O (m/z = 44). Появление N_2O при повышении температуры может быть связано с образованием и разложением (в том числе фотолизом) нитрата аммония на поверхности материала. Адсорбированный N_2O, в отличие от нитратов, способен десорбироваться при нагревании ZnO до 150 °C в чистом воздухе.

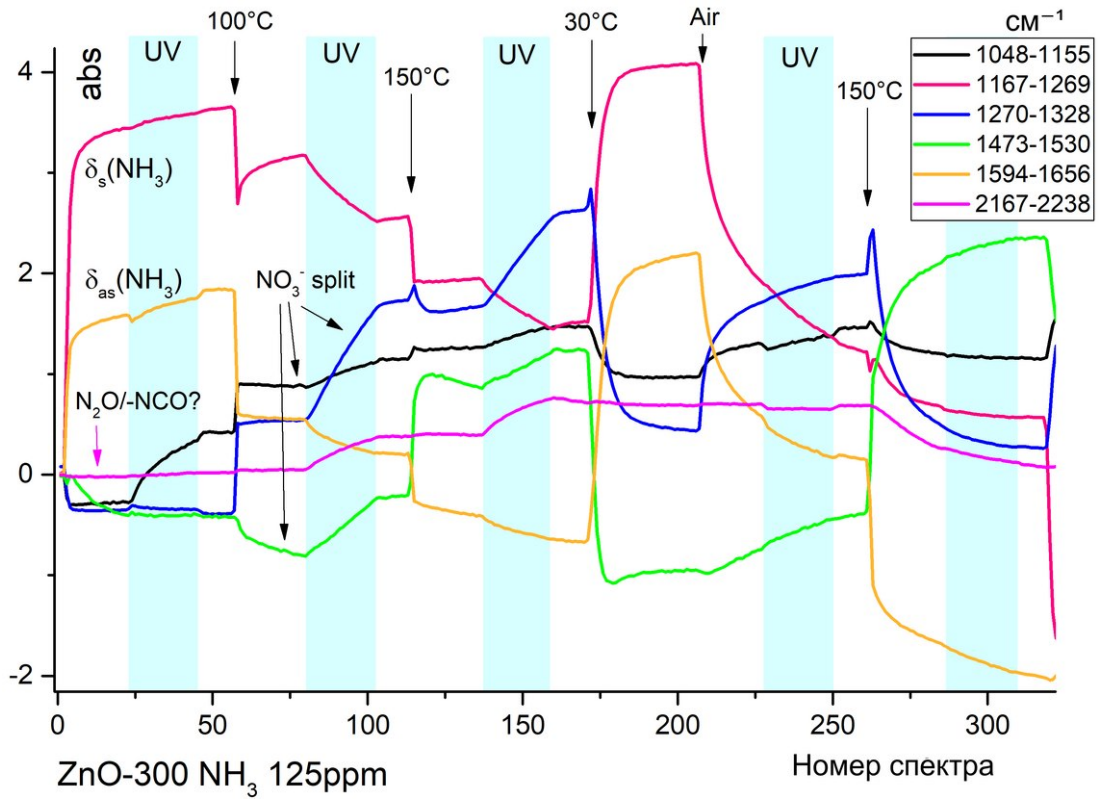


Рисунок 169. Кинетические кривые для адсорбатов аммиака на поверхности нанокристаллического ZnO, рассчитанные по данным TR-DRIFTS.

Модифицирование нанокристаллического оксида цинка платиной или палладием не приводит к появлению в ИК-спектрах новых адсорбатов или продуктов окисления аммиака (рис. 170). Можно отметить, что полоса поглощения ~1090 см-1, отвечающая симметричной моде валентных колебаний поверхностных О-координированных нитритных и нитратных групп (продуктов окисления аммиака), в случае модифицированных материалов увеличивается незначительно, по сравнению с немодифицированным оксидом цинка. Это свидетельствует об уменьшении вклада фотоактивации в процесс окисления аммиака с образованием О-координированных нитритов и нитратов при модифицировании ZnO платиной или палладием. В то же время, рост поверхностной концентрации N-координированных нитритных групп при УФ-облучении (регион 1300-1400 $см^{-1}$) сохраняется.

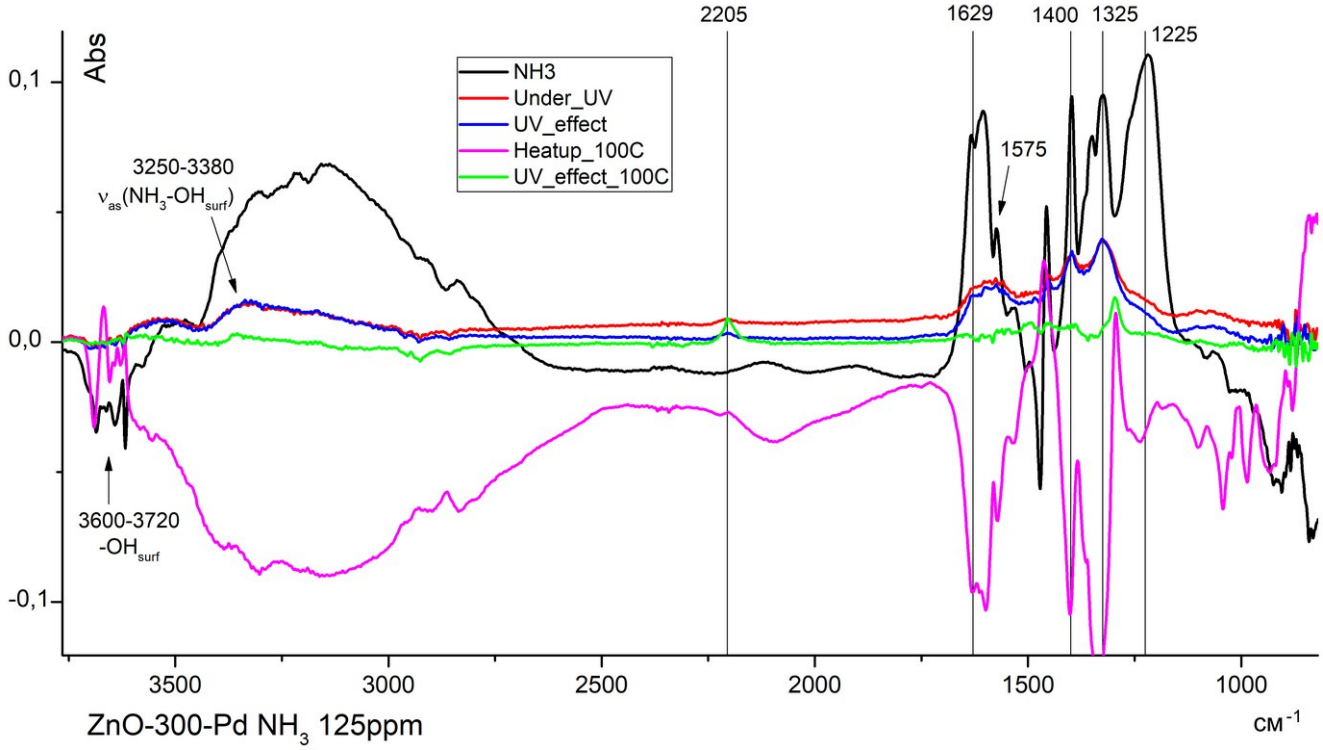


Рисунок 170. Разностные («diff») ИК-спектры образца нанокомпозита ZnO/Pd в атмосфере, содержащей 125 ppm аммиака, при температуре 30°C в темновых условиях («NH3»), при УФ-подсветке («Under_UV»), после УФ-подсветки («UV_effect»); и при нагревании до 100 °C («Heatup_100C»), с последующим УФ-облучением при 100 °C («UV_effect_100C»).

На кинетических кривых, соответствующих поверхностной концентрации адсорбированного N_2O (рассчитанных по данным ИК-спектроскопии) для нанокомпозитов ZnO/Pd и ZnO/Pt (рис. 171, полоса поглощения 2167-2238 см$^{-1}$), наблюдается ускорение образования N_2O как при УФ-облучении, так и при увеличении температуры (наиболее выражено при 150 °C). Таким образом, данные ИК-спектроскопии для нанокомпозитов согласуются с данными масс-спектрометрии и подтверждают, что модифицирование оксида цинка платиной или палладием приводит к снижению эффективной энергии активации процесса окисления аммиака с образованием N_2O, возможно благодаря каталитическому эффекту модификаторов в реакции разложения нитрата аммония, образующегося на поверхности материала [194].

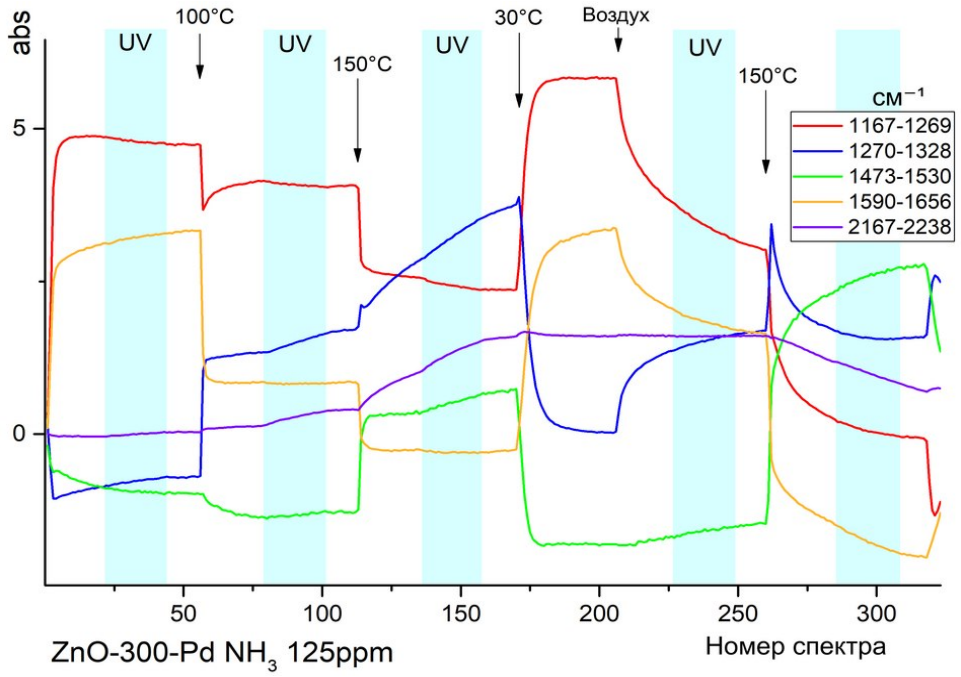


Рисунок 171. Кинетические кривые для адсорбатов аммиака на поверхности нанокомпозита ZnO/Pd. Поведение нанокомпозита ZnO/Pt в данном эксперименте схожее.

Как и при детектировании NO_2 (раздел 4.7.3), увеличение температуры приводит к изменению координации нитратных групп на монодентатную (1515 см$^{-1}$, рис. 172). Адсорбированный N_2O способен десорбироваться в воздухе, не содержащем NH_3, при температуре 150 °C, но УФ-активация не влияет на скорость десорбции. Этот эффект наблюдался как для нанокомпозитов, так и для немодифицированного ZnO.

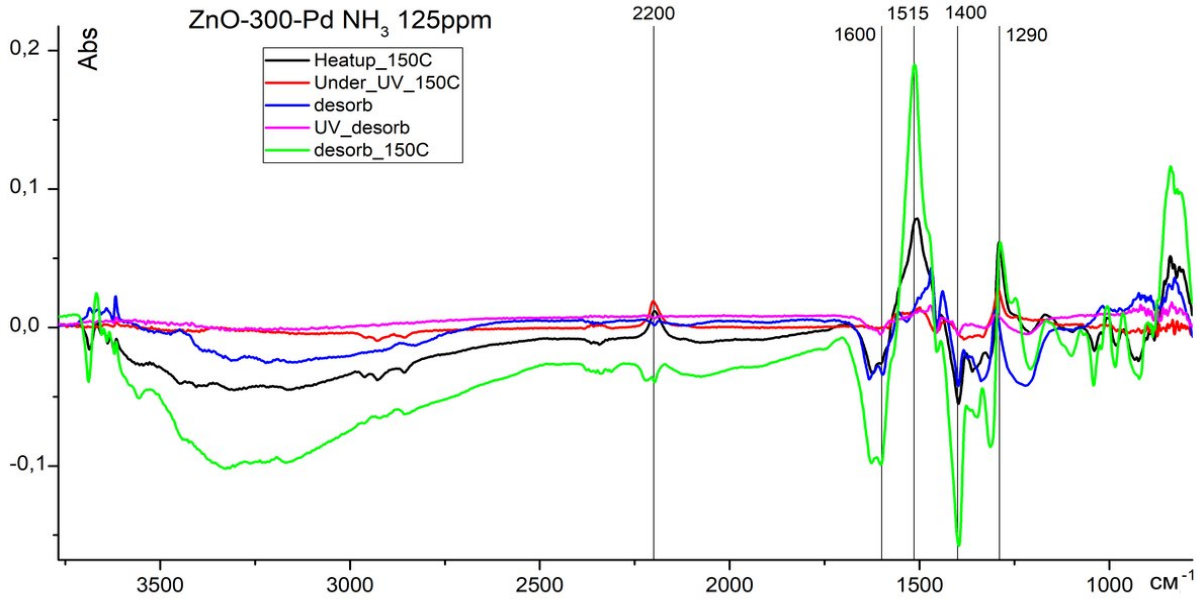


Рисунок 172. Разностные («diff») ИК-спектры образца нанокомпозита ZnO/Pd в атмосфере, содержащей 125 ppm аммиака, зарегистрированные при нагревании до 150°C в темновых условиях («Heatup_150C»); при УФ-подсветке при 150 °C («Under_UV_150C»); в чистом воздухе после воздействия аммиака («desorb»); в чистом воздухе после воздействия аммиака при УФ-подсветке («UV_desorb»); и при нагревании до 150°C в темновых условиях в чистом воздухе, после воздействия аммиака («desorb_150C»).

4.7.5.2. Материалы на основе In_2O_3 и SnO_2

По данным *operando* масс-спектрометрии, на поверхности нанокристаллических оксидов индия и олова фотоокисление аммиака не происходит: об этом свидетельствует отсутствие уменьшения ионного тока при m/z = 17 при УФ-подсветке (рисунки 173 и 175).

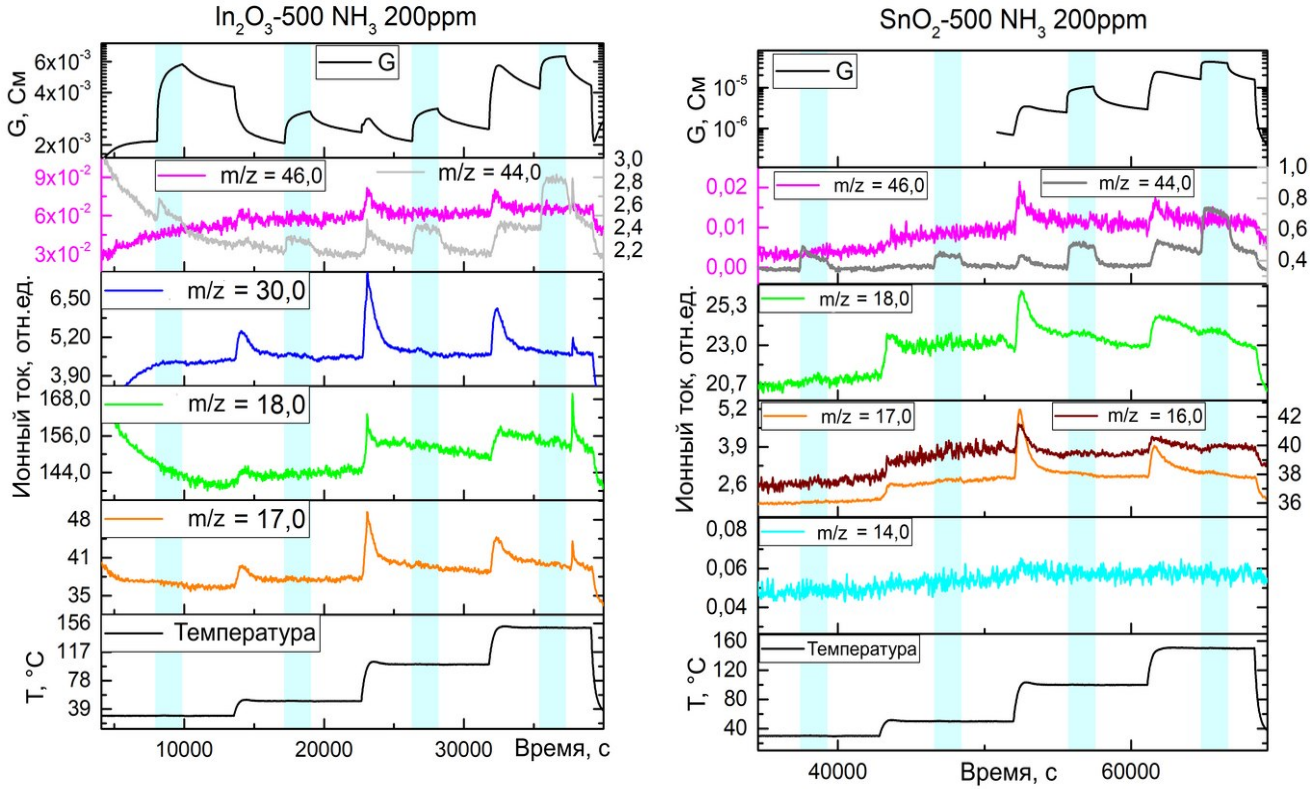
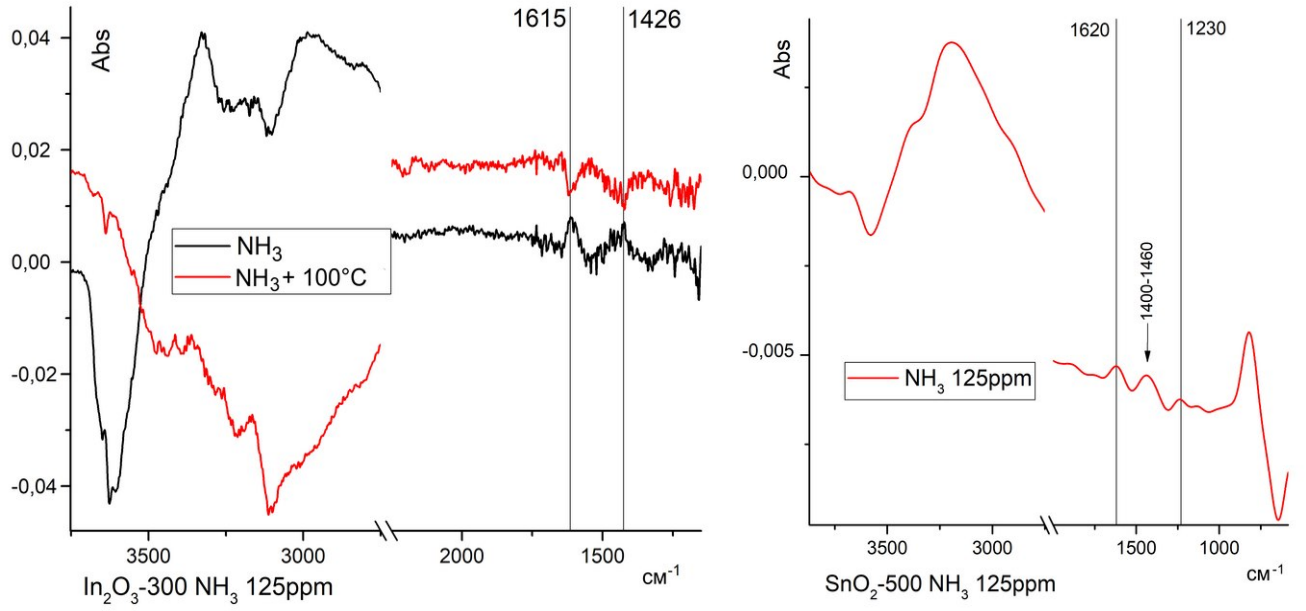


Рисунок 173. Результаты operando масс-спектрометрического эксперимента по «прямой» программе в атмосфере 200 ppm аммиака в синтетическом воздухе: (а) для образца нанокристаллического In_2O_3; (б) для образца нанокристаллического SnO_2.

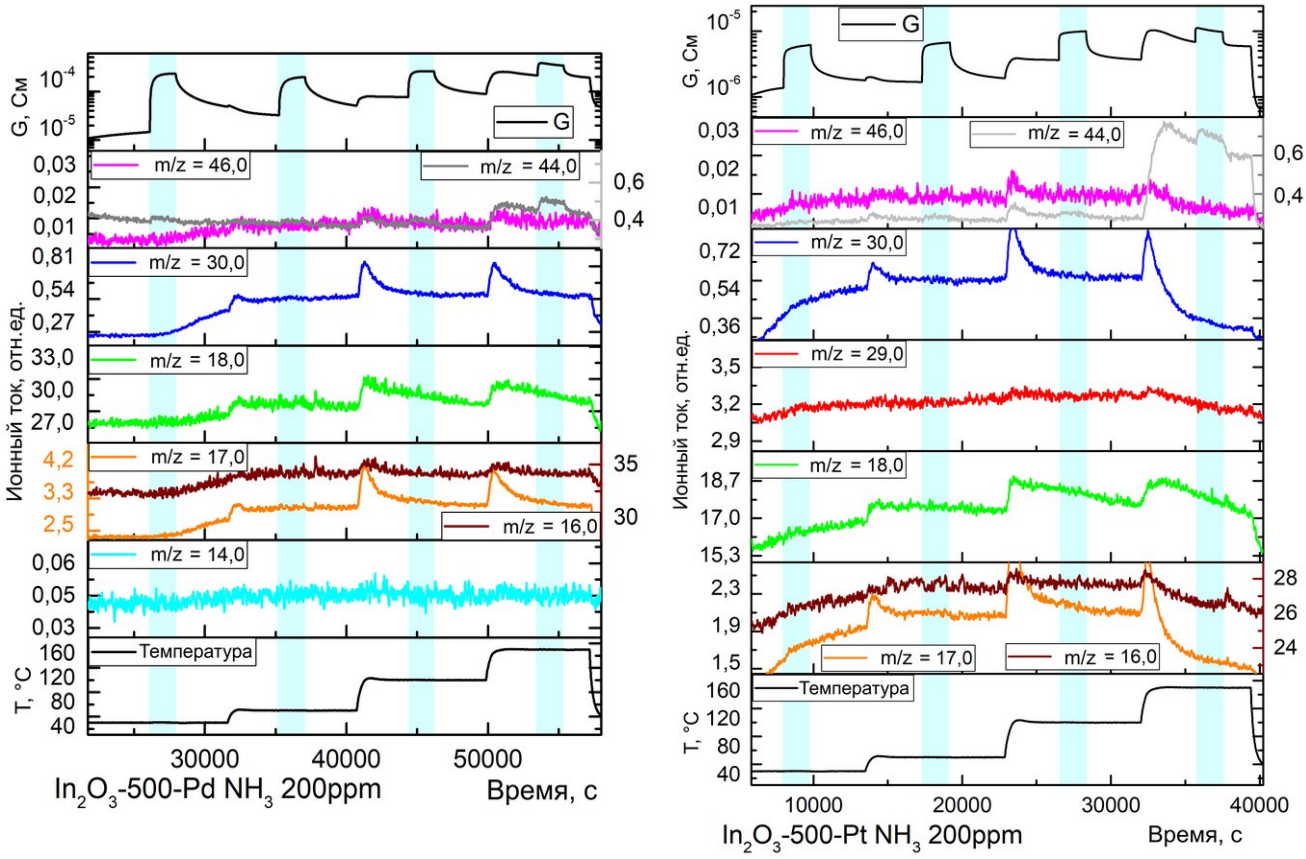
По данным ИК-спектроскопии (рисунок 174), аммиак адсорбируется в темновых условиях на поверхности нанокристаллических оксидов индия и олова: в спектрах наблюдаются полосы поглощения, соответствующие аммиаку, адсорбированному на поверхностных льюисовских кислотных центрах (как и в случае ZnO). В отличие от материалов на основе ZnO, в ИК-спектрах этих образцов отсутствует полоса поглощения 1300 $см^{-1}$, которая была отнесена к симметричной моде адсорбированных N-координированных NO_2^- групп. Принимая во внимание это обстоятельство, полосы поглощения в диапазоне 1400-1460 $см^{-1}$ (наблюдается только одна мода) были отнесены к адсорбированным катионам аммония, образующимся при взаимодействии адсорбированного аммиака с поверхностными брёнстедовскими кислотными центрами, концентрация которых на поверхности оксидов индия и олова немного больше, чем на поверхности ZnO [88].



(а) **(б)**

Рисунок 174. Разностные («diff») ИК-спектры в атмосфере 125 ppm аммиака в синтетическом воздухе: (а) для образца нанокристаллического In_2O_3; (б) для образца нанокристаллического SnO_2.

Модифицирование нанокристаллического оксида индия платиной или палладием не приводит к появлению фотоокисления: нанокомпозиты In_2O_3/Pd и In_2O_3/Pt не поглощают аммиак под действием УФ-облучения (рисунок 175). При 150 °C для нанокомпозита In_2O_3/Pt наблюдаются признаки термически активируемого окисления: интенсивное поглощение аммиака с выделением N_2O, что может объясняться снижением энергии активации процесса благодаря каталитическому эффекту наночастиц платины. Известно, что каталитическая активность платины в данном процессе превышает таковую для палладия, и что каталитическое окисление на поверхности платины начинается в диапазоне температур 150-200 °C и сопровождается выделением N_2 и N_2O [195]. Соответствующая N_2O полоса поглощения (2185 $см^{-1}$) появляется в разностных ИК-спектрах нагревания нанокомпозита со 100 до 150 °C (рисунок 176), малая интенсивность которой согласуется с предположением о каталитическом окислении аммиака на поверхности частиц модификатора. УФ-облучение не влияет на поверхностную концентрацию адсорбатов N_2O.



(а) **(б)**

Рисунок 175. Результаты operando масс-спектрометрического эксперимента по «прямой» программе в атмосфере 200 ppm аммиака в синтетическом воздухе: (а) для нанокомпозита In_2O_3/Pd; (б) для нанокомпозита In_2O_3/Pt.

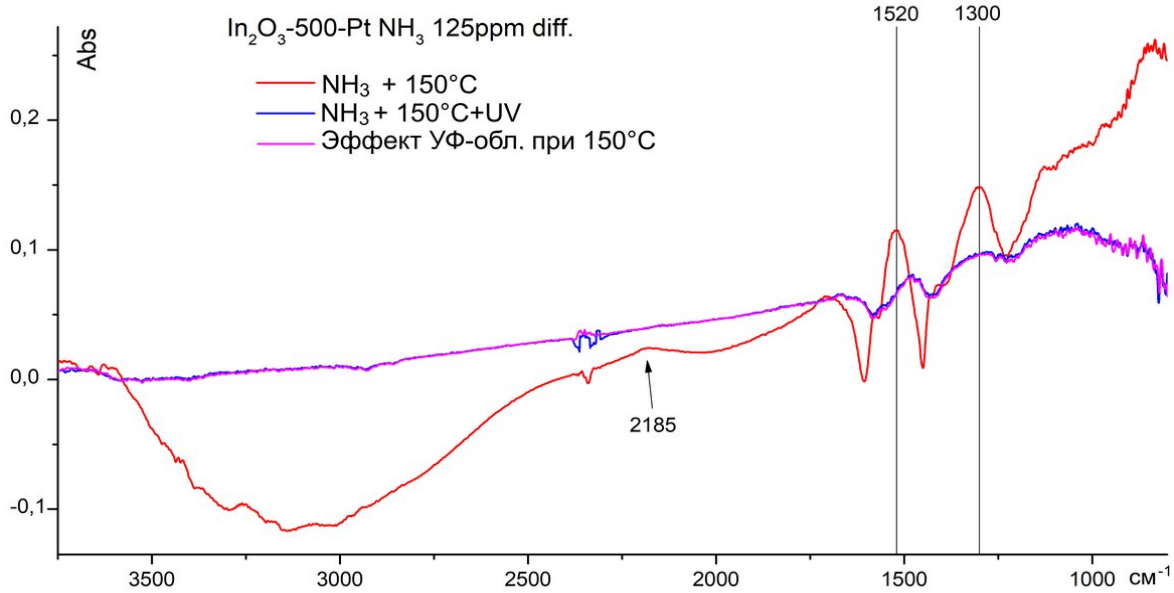
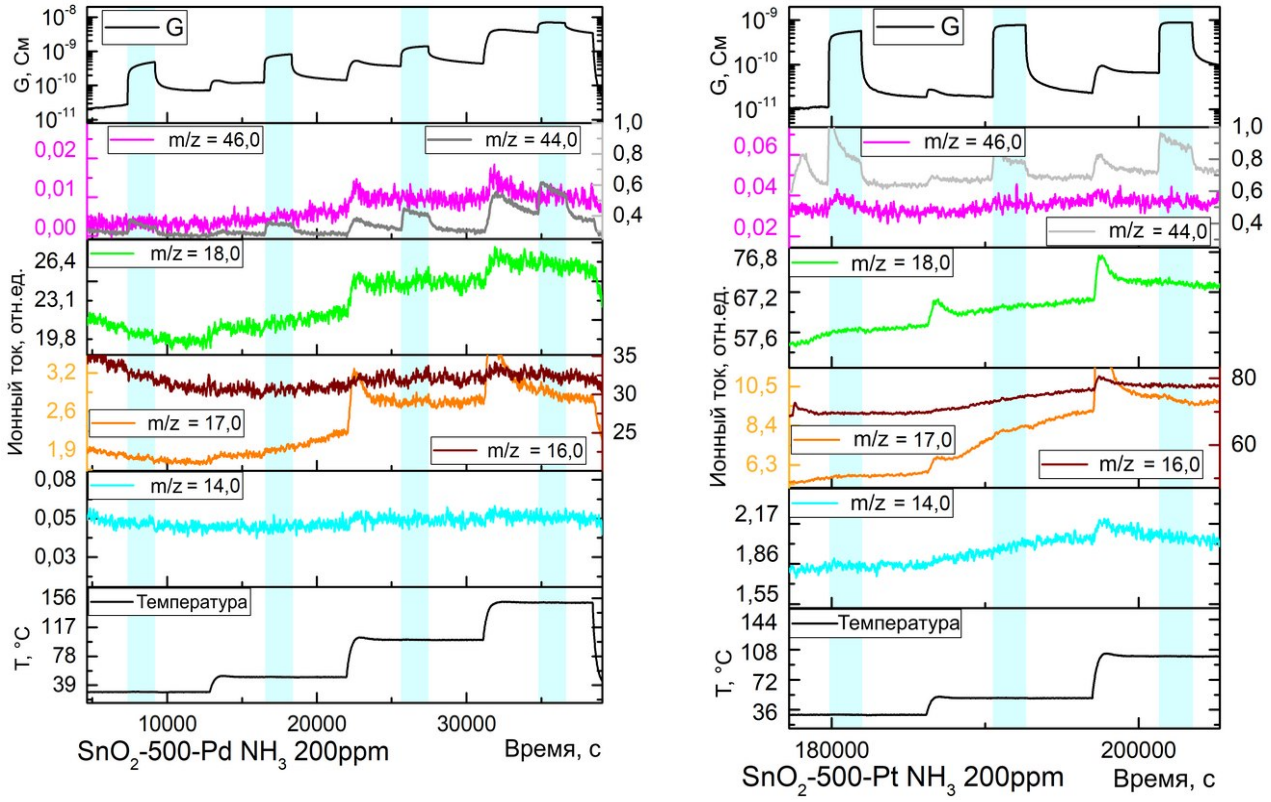


Рисунок 176. Разностные («diff») ИК-спектры нанокомпозита In_2O_3/Pt в атмосфере 125 ppm аммиака в синтетическом воздухе.

Нанокомпозит SnO_2/Pt при повышенной температуре (100-150 °C) начинает проявлять признаки фотоокисления аммиака (рисунок 177б): ионный ток при m/z = 17 ($^{14}NH_3^+$)

уменьшается при УФ-подсветке и медленно возрастает после ее отключения, свидетельствуя о расходовании адсорбированного аммиака в ходе химической реакции, а увеличение ионного тока при m/z = 44 (N_2O^+, $C^{16}O_2^+$) при УФ-подсветке превышает таковое при нагревании до 100 и 150 °C. Последнее обстоятельство наблюдалось ранее при фотоокислении аммиака на материалах на основе ZnO с выделением N_2O.



(а) **(б)**

Рисунок 177. Результаты operando масс-спектрометрического эксперимента по «прямой» программе в атмосфере 200 ppm аммиака в синтетическом воздухе: (а) для нанокомпозита SnO_2/Pd; (б) для нанокомпозита SnO_2/Pt.

Данные ИК-спектроскопии для нанокомпозитов SnO_2/Pt и SnO_2/Pd согласуются с данными масс-спектрометрии. В спектрах образца SnO_2/Pt, помимо полос поглощения, относимых к адсорбатам аммиака (3000-3250 $см^{-1}$, 1667 $см^{-1}$, 1440-1480 $см^{-1}$, 1245 $см^{-1}$), присутствуют полосы поглощения, соответствующие продуктам окисления NH_3: адсорбированным N_2O (~2100 $см^{-1}$), нитрозил-ионам (~1860 $см^{-1}$), монодентатным нитрат-анионам (1515 $см^{-1}$, 1290 $см^{-1}$). Полосы поглощения, отвечающие нитрит-анионам или нитро-группам, скорее всего, перекрываются с более интенсивными полосами, соответствующими аммиаку, адсорбированному на льюисовских и брёнстедовских кислотных центрах. В то же время, в спектрах образца SnO_2/Pd отсутствуют полосы поглощения, относимые к N_2O, NO и нитратам. При УФ-облучении наблюдается слабоинтенсивная фотодесорбция адсорбатов аммиака. По результатам *operando* масс-спектрометрии продукты фотодесорбции нитратов и

нитритов (NO_2, NO) обнаружены не были. Таким образом, уменьшение интенсивности полосы поглощения 1515 $см^{-1}$ должно быть обусловлено её сдвигом, что может произойти в результате изменения координации соответствующих групп на поверхности материала.

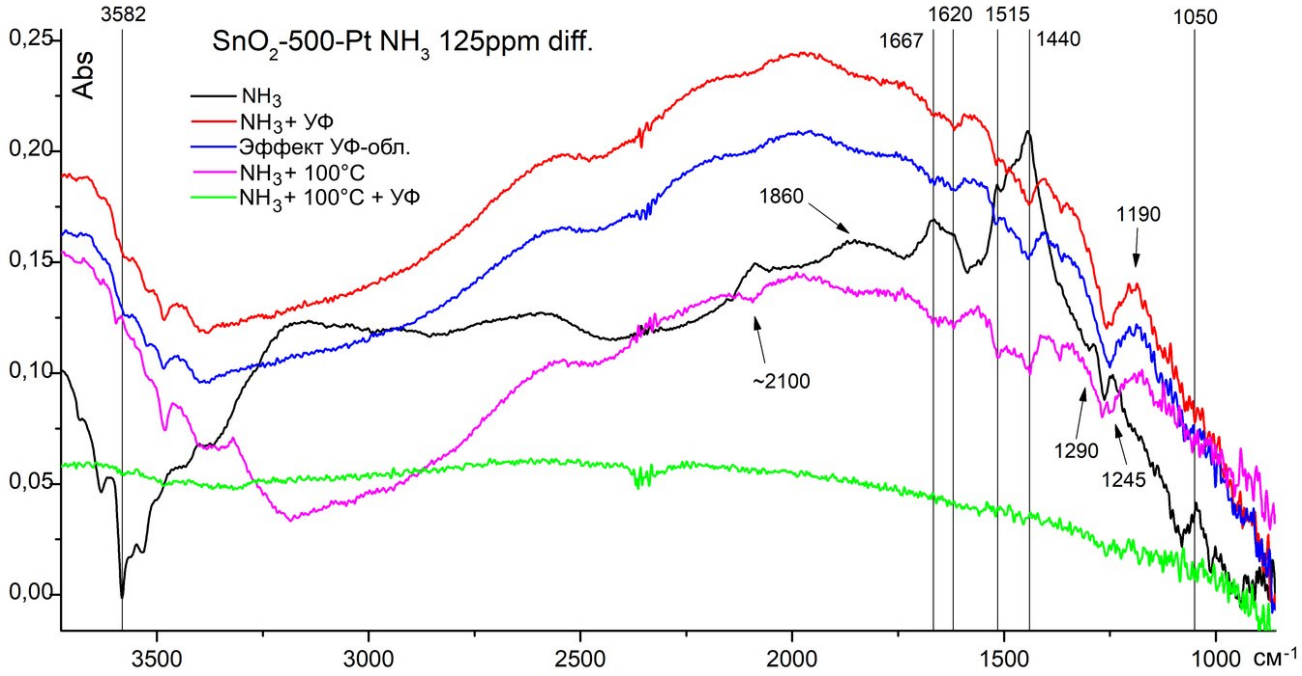


Рисунок 178. Разностные («diff») ИК-спектры нанокомпозита SnO_2/Pt в атмосфере 125 ppm аммиака в синтетическом воздухе.

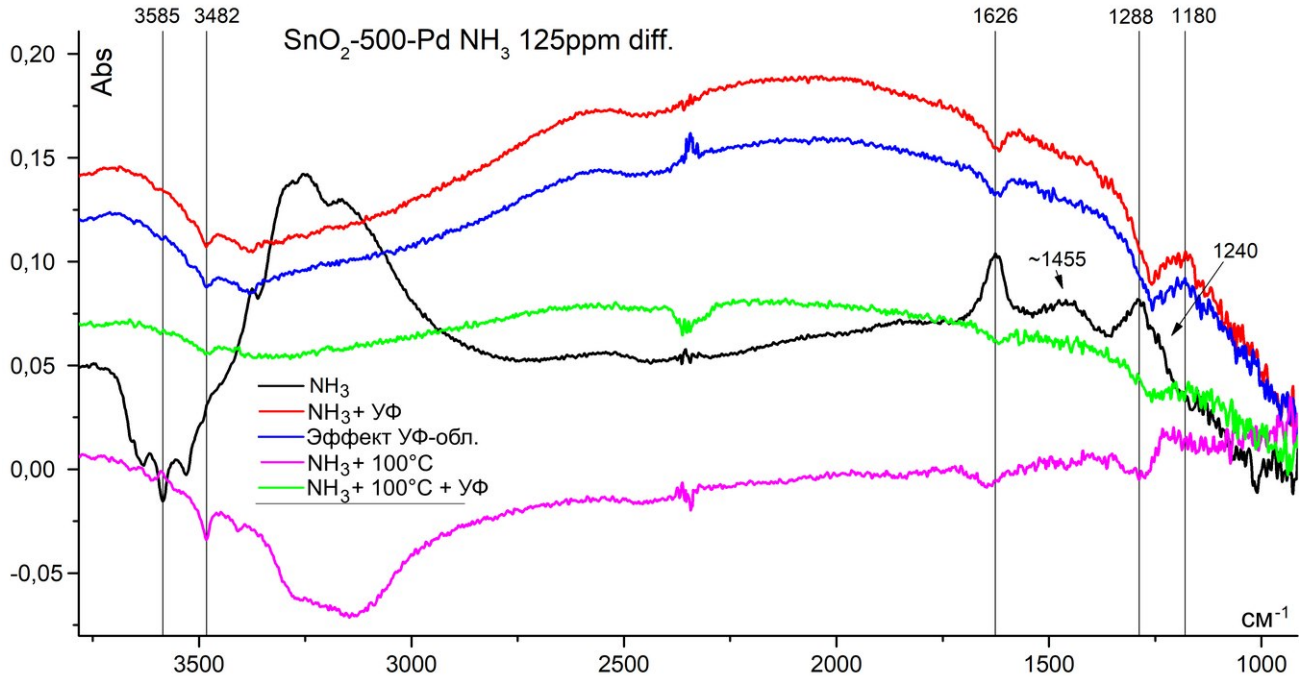


Рисунок 179. Разностные («diff») ИК-спектры нанокомпозита SnO_2/Pd в атмосфере 125 ppm аммиака в синтетическом воздухе.

4.7.5.3. Обобщение данных по взаимодействию с NH_3

Во взаимодействии с NH_3 участвуют льюисовские и брёнстедовские кислотные, а также окислительные активные центры на поверхности исследуемых оксидов, что приводит к

образованию на поверхности как хемосорбированного аммиака и катионов аммония, так и продуктов его окисления (нитриты, нитраты). Ассоциация катионов аммония и нитрат-анионов может приводить к образованию на поверхности нитрата аммония, который разлагается с выделением N_2O под действием УФ-облучения или при повышении температуры (100-150 °C).

УФ-активация ускоряет окисление аммиака на поверхности немодифицированного ZnO и нанокомпозитов на его основе с выделением N_2O (фотоокисление). Выделяющийся N_2O адсорбируется на поверхности материалов и не подвергается фотодесорбции. Установлено, что N_2O образуется на поверхности всех исследуемых материалов, но интенсивное фотоокисление аммиака при комнатной температуре характерно только для материалов на основе ZnO. Термодесорбция N_2O с поверхности нанокомпозитов на основе SnO_2 может происходить при температуре ≥100 °C, однако в случае материалов на основе ZnO (в том числе, немодифицированного ZnO), адсорбат N_2O стабилен во всём диапазоне температур 30-150 °C и подвергается термодесорбции только в атмосфере, не содержащей аммиака.

Модифицирование нанокристаллических оксидов цинка, индия и олова Pt или Pd приводит к каталитическому окислению аммиака на поверхности частиц модификатора, а также делает возможным каталитическое разложение поверхностного нитрата аммония с выделением N_2O. Нитраты и нитриты, образующиеся в ходе окисления аммиака на поверхности нанокомпозитов, являются более лабильными, чем таковые образующиеся в результате хемосорбции NO_2 (раздел 4.7.3), и могут быть десорбированы с поверхности ZnO/Pd уже при 100 °C, что может являться следствием их образования в области контакта металл/полупроводник, обладающего большей реакционной способностью, чем однородные поверхности материалов [196].

4.7.5.4. Сенсорные свойства при детектировании NH_3

При детектировании NH_3 фотоактивация положительно влияет на величину сенсорного отклика следующих материалов: ZnO/Pt, SnO_2/Pt, SnO_2 (рис. 180). В то время как УФ-активация увеличивает сенсорный отклик нанокомпозита ZnO/Pt при комнатной температуре в 7 раз, для нанокомпозита SnO_2/Pt эффект УФ-активации выражен гораздо слабее. Немодифицированный оксид олова в условиях УФ-активации при комнатной температуре демонстрирует инверсию сенсорного отклика с ростом его величины по модулю. Для материалов на основе оксида индия УФ-активация подавляет сенсорный отклик (для нанокомпозита In_2O_3/Pd наблюдается в.т.ч. инверсия при комнатной температуре). Модифицирование нанокристаллических оксидов цинка, индия и олова платиной или палладием, как правило, приводит к увеличению сенсорного

отклика к аммиаку. Исключением из этого правила является нанокомпозит In_2O_3/Pd, который проявлял наибольший сенсорный сигнал к NO_2 (раздел 4.7.3.7).

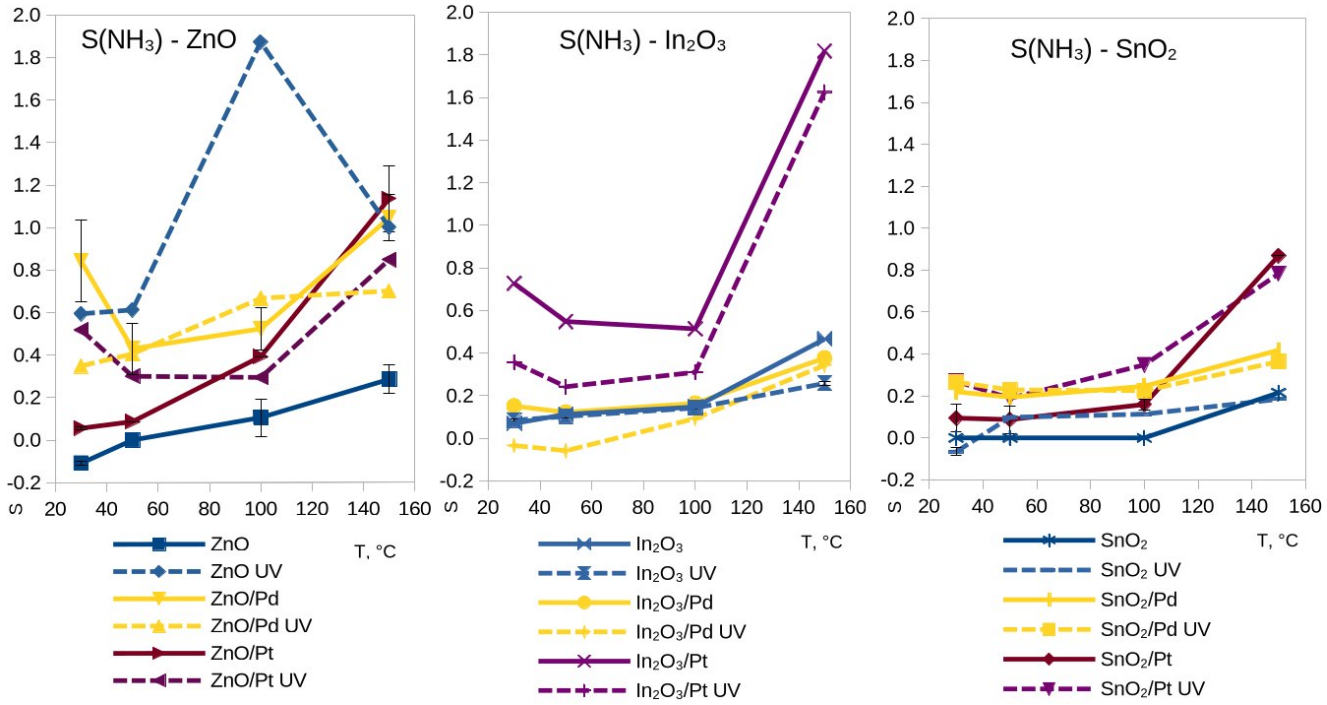


Рисунок 180. Зависимости сенсорного сигнала (S) исследуемых материалов к NH_3 200 ppm от температуры в темновых условиях и при УФ-подсветке («UV»). Большая погрешность определения сенсорного сигнала некоторых материалов на основе ZnO связана с шумом, создаваемым растрескиванием плёнки материала.

Максимальный сенсорный отклик демонстрируют образцы ZnO (при 100 °C, УФ-активация) и In_2O_3/Pt (при 150 °C). При комнатной температуре максимальный сенсорный отклик проявляют ZnO и ZnO/Pt в условиях УФ-активации, а также ZnO/Pd и In_2O_3/Pt в темновых условиях. Высокий сенсорный отклик нанокомпозитов In_2O_3/Pt (а также SnO_2/Pt) при температуре 150 °C коррелирует с резким увеличением интенсивности каталитического окисления аммиака на поверхности частиц модификатора при нагревании образца до 150 °C.

Продукты каталитического окисления аммиака в диапазоне температур до ~300 °C (NO и N_2O) являются, как и сам газ-аналит, газами-восстановителями и могут быть перенесены на поверхность полупроводниковой матрицы либо за счёт поверхностной диффузии, либо через десорбцию в газовую фазу с последующей реадсорбцией на поверхности полупроводника. Прямых экспериментальных данных о поверхностной диффузии NO и N_2O на поверхности полупроводниковых оксидов и контактах металл-полупроводник в литературе найти не удалось, однако существуют экспериментально определённые и расчётные величины энергии активации поверхностной диффузии NO для плоской металлической поверхности, которые составляют 0,1-0,4 эВ [197, 198, 199], что, в среднем, меньше, чем таковые для адионов кислорода [200,

201], для которых известен эффект спилловера на поверхность полупроводника. На дефектной поверхности полупроводника энергия активации диффузии возрастает кратно, ввиду наличия на ней атомов и активных центров разного сорта, из чего следует вывод, что образующиеся адсорбированные продукты окисления аммиака могут диффундировать к области контакта металл-полупроводник и скапливаться на поверхности полупроводника вблизи контакта.

Каталитическое окисление аммиака требует адсорбции кислорода на поверхности модификатора (механизм Ленгмюра-Хиншельвуда, [202]), который может быть адсорбирован непосредственно из газовой фазы, а также в реакции может участвовать кислород, хемосорбированный на поверхности полупроводника, подвергающийся поверхностной диффузии на поверхность модификатора — процессу, известному как «обратный спиловер», возможному при низких температурах (< 150 °C) [157, 158]. Результирующее уменьшение поверхностной концентрации хемосорбированного кислорода на полупроводниковой матрице приводит к увеличению проводимости материала.

Существенное увеличение сенсорного отклика немодифицированного нанокристаллического ZnO под действием УФ-излучения, превышающее таковое для нанокомпозитов как на основе ZnO, так и на основе остальных исследуемых оксидов, по-видимому, связано с наличием фотоокисления аммиака на поверхности самой полупроводниковой матрицы, а не частиц модификаторов. Это приводит к активному потреблению химической реакцией хемосорбированного кислорода с поверхности полупроводника, что, как и адсорбция аммиака на льюисовских кислотных центрах, увеличивает проводимость материала. Дополнительно, на поверхности ZnO, за счёт окисления аммиака до нитратов и хемосорбции аммиака на брёнстедовских кислотных центрах, образуется нитрат аммония, который при температуре 100 °C разлагается с образованием на поверхности адсорбированного N_2O, поверхностная концентрация которого возрастает в условиях УФ-активации. При этом нитраты и нитриты, образованные в результате окисления аммиака на поверхности ZnO, более лабильны, чем таковые образованные при ионосорбции NO_2 (раздел 4.7.3), т. к. легко десорбируются в диапазоне температур 100-150 °C, что предотвращает их накопление на поверхности и конкурентное подавление сенсорного сигнала продуктами окисления. Последний факт может быть отражением того, что, согласно механизму (56) при адсорбции NO_2 с образованием нитратов в реакции участвует решёточный кислород, тогда как при окислении аммиака в реакции участвует, по-видимому, хемосорбированный кислород.

Инверсия сигнала при комнатной температуре может происходить из-за накопления таких продуктов окисления аммиака, как нитраты и нитриты, на поверхности материала при

низкой температуре. Как и в случае поверхностных нитратов и нитритов, образуемых при ионосорбции NO_2 (раздел 4.7.3), УФ-облучение не приводит к их фотодесорбции, однако должно приводить к сжатию обеднённого слоя полупроводника, создаваемого поверхностным зарядом и появлению «горячих» носителей заряда (в случае ZnO и In_2O_3), что уменьшает вклад поверхностных потенциальных барьеров, создаваемых адсорбированными частицами-акцепторами, на поверхности зёрен полупроводника.

5. Заключение

Методами *in-situ* и *operando* масс-спектрометрии показано, что в области низких парциальных давлений кислорода для материалов на основе ZnO, в соответствии с моделью Волькенштейна, наблюдается необратимая фотоадсорбция кислорода, а также фотоактивируемый изотопный обмен кислорода. Фотоадсорбция кислорода практически не наблюдается в случае материалов на основе In_2O_3 и SnO_2, что согласуется с предположением, что движущей силой фотоадсорбции является генерация неравновесных носителей заряда, приводящая к сжатию обеднённого слоя вблизи поверхности полупроводника. Это соответствует увеличению сенсорного отклика ZnO к кислороду при УФ-активации в области низких парциальных давлений. В то же время, при повышении парциального давления кислорода, за счёт увеличения равновесного покрытия поверхности кислородом в темновых условиях наблюдается противоположная ситуация: вклад УФ-активируемой фотоадсорбции кислорода формирование сенсорного отклика ZnO становится пренебрежимо мал, а УФ-активация материалов на основе In_2O_3 и SnO_2 значительно увеличивает их сенсорный отклик к O_2. Таким образом, концентрация детектируемого газа-акцептора электронов является существенным фактором, определяющим процессы, реализующиеся в условиях фотоактивации на поверхности чувствительного материала.

Изучение взаимодействия исследуемых материалов с NO_2 позволило установить, что на поверхности нанокристаллических ZnO, In_2O_3 и SnO_2, как в темновых условиях, так и при УФ-облучении, происходит хемосорбция и ионосорбция NO_2 с образованием на поверхности материала нитрат-анионов и нитрит-анионов. Впервые показано, что широко распространённая гипотеза, заключающаяся в том, что фотодесорбция NO_2 за счёт взаимодействия с неравновесными носителями заряда при фотоактивации определяет увеличение сенсорного отклика исследуемых материалов при детектировании NO_2 в условиях фотоактивации, не получает экспериментального обоснования в выбранных условиях. Напротив, УФ-активация ускоряет образование нитрат-анионов на поверхности ZnO. Полученные данные показывают, что УФ-активация материалов на основе ZnO не может увеличить сенсорный отклик при детектировании NO_2 за счёт обеспечения обратимости хемосорбции NO_2, а также не может увеличить долговременную стабильность материала. Фотоактивируемую десорбцию адсорбатов NO_2 удалось наблюдать только для нанокомпозитов при условии насыщения поверхности NO_2, что обусловлено способностью продуктов диссоциативной адсорбции NO_2 десорбироваться с поверхности металла-модификатора под действием УФ-облучения по механизму «горячих электронов». Сделан вывод, что исследуемые нанокомпозиты являются хорошими

фотокатализаторами разложения NO_2, но в результате этого характеризуются низкими значениями сенсорного отклика в условиях фотоактивации, т. к. продукт фотокаталитического разложения диоксида азота — NO — является газом-восстановителем и конкурентно подавляет формирование сенсорного отклика к NO_2 по типу газа-акцептора. Обнаружено, что для получения нанокомпозита с максимальным сенсорным откликом к NO_2, требуется подбор полупроводникового оксида и модификатора так, чтобы при рабочей температуре материала происходил спилловер хемосорбированного кислорода, образующегося на металле-модификаторе в ходе диссоциативной адсорбции NO_2, на поверхность полупроводника. Причём, полупроводниковый оксид должен обладать достаточной концентрацией свободных носителей заряда, чтобы в условиях ионосорбции газа-акцептора не реализовался механизм транспорта носителей заряда по Пулу-Френкелю. При проведении измерений в темновых условиях этим критериям удовлетворяет нанокомпозит In_2O_3/Pd, однако при УФ-активации с поверхности модификатора способен фотодесорбироваться не только NO, но и хемосорбированный кислород, что уменьшает величину сенсорного отклика.

В ходе исследования взаимодействия чувствительных материалов с ацетоном подтверждено, что на величину сенсорного отклика в условиях фотоактивации влияет фотоактивируемое окисление газа-аналита на поверхности полупроводникового оксида, а также его каталитическое окисление с участием частиц модификатора. Так, УФ-активация приводит к фотоокислению ацетона на поверхности материалов на основе ZnO. Однако обнаружено, что помимо фотоактивируемого окисления существенный вклад в формирование сенсорного сигнала вносит фотодесорбция газа-аналита, которая происходит с участием электронов полупроводникового оксида. Причём вклад фотодесорбции тем выше, чем ниже рабочая температура материала, что негативно сказывается на сенсорных свойствах материалов при комнатной температуре. Таким образом, для эффективного детектирования ацетона в условиях фотоактивации требуется разработка материалов, не только обеспечивающих фотоактивируемое окисление ацетона на поверхности, но и не допускающих его фотодесорбции.

Взаимодействие аммиака с поверхностью полупроводниковых оксидов включает процессы адсорбции и частичного окисления с образованием N_2O и поверхностного нитрата аммония. Установлено, что введение в материал Pd и Pt приводит к каталитическому окислению аммиака на поверхности частиц модификатора. Однако это не приводит к уменьшению величины сенсорного отклика из-за снижения вовлечения полупроводникового оксида в процесс окисления. Продукты каталитического окисления аммиака, как и сам аммиак, являются газами-восстановителями и могут быть перенесены на поверхность полупроводника за счёт

поверхностной диффузии или десорбции и реадсорбции, внося положительный вклад в формирование сенсорного отклика к NH_3. Показано, что, как и в случае взаимодействия с ацетоном, УФ-активация материалов на основе ZnO приводит к фотоокислению газа-аналита.

Принимая во внимание данные (рис. 181) о взаимодействии материалов на основе нанокристаллических ZnO, In_2O_3 и SnO_2 с NO_2, ацетоном и NH_3, можно сделать вывод, что способность к фотоактивируемому окислению газов-восстановителей, а также к образованию устойчивых поверхностных нитрат-анионов при взаимодействии с NO_2, при комнатной температуре преимущественно определяется энергией связи M-O в оксиде, что свидетельствует об участии в этих процессах кислорода кристаллической структуры оксида. Широкозонные полупроводниковые оксиды с низкой энергией связи M-O, такие как ZnO, можно использовать для детектирования газов-восстановителей в воздушной среде при комнатной температуре в условиях фотоактивации. В то же время, для детектирования NO_2 более подходящим выбором являются материалы на основе In_2O_3 и SnO_2, работающие при повышенной температуре (50-100 °C) в темновых условиях или при комнатной температуре в условиях фотоактивации, ввиду меньшей интенсивности процесса образования поверхностных нитрат-анионов, приводящего к инактивации поверхности материала и снижению его газовой чувствительности.

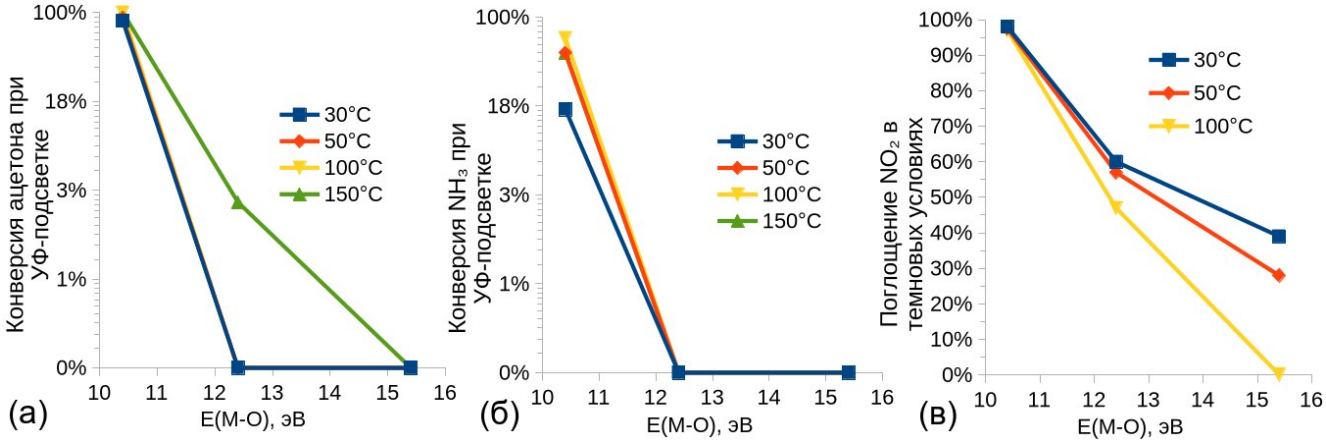


*Рисунок 181. Диаграмма корреляции с температурой и энергией связи M-O: конверсии ацетона **(а)** и NH_3 **(б)** в реакции фотоактивируемого окисления на поверхности немодифицированных материалов; темнового поглощения NO_2 в in-situ масс-спектрометрическом эксперименте **(в)**. Темновое поглощение NO_2 рассчитано как отношение разности концентрации NO_2 в исходной газовой смеси и газовой смеси, выходящей из проточной ячейки для in-situ масс-спектрометрии, к исходной концентрации, на основе рис. 143. Энергии связи рассчитаны по методике, используемой в работах [83, 184].*

Полученные результаты могут быть использованы в разработке чувствительных материалов для полупроводниковых газовых сенсоров на основе широкозонных полупроводниковых оксидов, работающих в режиме фотоактивации в диапазоне температур 30-150 °C.

5.1. Основные результаты и выводы

1. Установлено, что модификаторы PdO_x и PtO_x присутствуют на поверхности полупроводниковых оксидов в виде частиц размером 6-13 нм и 1-6 нм, соответственно. Доля модификатора в металлическом состоянии коррелирует с соотношением работ выхода электрона из полупроводникового оксида (Φ_{Ox}) и модификатора (Φ_M) и увеличивается с ростом величины Φ_M-Φ_{Ox}.

2. Выявлено, что характер взаимодействия материалов на основе широкозонных полупроводниковых оксидов с газами-окислителями и газами-восстановителями зависит от энергии связи M-O в оксиде. Как фотоактивируемое окисление газов-восстановителей, так и фотоадсорбция NO_2, характерны для материалов на основе ZnO, обладающего наименьшей энергией связи M-O.

3. Модифицирование полупроводниковых оксидов ZnO, In_2O_3, SnO_2 приводит к появлению новой активной поверхности, а именно поверхности частиц PtO_x, PdO_x, на которой реализуются: спилловер кислорода; ионосорбция и диссоциативная адсорбция NO_2, с образованием NO и $O^-_{(ads)}$, которые десорбируются с поверхности модификатора под действием УФ-излучения; каталитическое окисление аммиака с образованием N_2O.

4. Вклад УФ-активации в формирование сенсорного отклика к O_2 существенно зависит от диапазона детектирования: в области малых концентраций (< 1 об. %), реализуется фотоадсорбция кислорода, что увеличивает сенсорный отклик. При содержании кислорода ~20%, УФ-облучение не приводит к увеличению сенсорного отклика, вследствие высокой степени покрытия поверхности хемосорбированным кислородом.

5. При детектировании NO_2 на поверхности материалов образуются нитрат-анионы и нитрит-анионы, которые не удаляются с поверхности в условиях УФ-облучения. В случае нанокомпозитов реализуется фотокаталитическое разложение NO_2 на поверхности модификаторов, приводящее к уменьшению величины сенсорного отклика. Максимальный сенсорный сигнал при детектировании NO_2 проявляет нанокомпозит In_2O_3/Pd в темновых условиях при температуре 100 °C. Этот эффект может быть обусловлен спилловером кислорода, образовавшегося при диссоциативной адсорбции NO_2 на поверхности модификатора. УФ-активация уменьшает максимальный сенсорный сигнал нанокомпозитов при детектировании NO_2 в диапазоне температур 30-150°C.

6. На примере детектирования газов-восстановителей (NH_3, ацетон) чувствительными материалами на основе ZnO показано, что УФ-активация позволяет существенно (в 2-20 раз) увеличить величину сенсорного отклика. При взаимодействии с ацетоном в условиях УФ-активации реализуются следующие процессы: фотоокисление ацетона на поверхности материалов на основе ZnO, обеспечивающее увеличение сенсорного отклика по сравнению с темновыми условиями, и фотодесорбция ацетона с поверхности материалов на основе In_2O_3 и SnO_2, приводящая к снижению сенсорного отклика.
7. При детектировании аммиака происходит как его молекулярная адсорбция на льюисовских кислотных центрах, так и его частичное окисление с образованием нитратов и нитритов, которые могут быть удалены с поверхности нагреванием до 100-150 °C. УФ-активация приводит к ускорению окисления аммиака на поверхности материалов на основе ZnO с образованием N_2O, который удаляется с поверхности при нагревании до 150°C в атмосфере, не содержащей аммиак.
8. Установлено, что накопление на поверхности материала продуктов диссоциативной адсорбции NO_2 или окисления NH_3, обладающих донорно-акцепторными свойствами, противоположными свойствам детектируемого газа, может приводить к инверсии сенсорного сигнала при детектировании NO_2 и NH_3.
9. Для всех исследуемых материалов в условиях УФ-активации обнаружена фотодесорбция CO_2 с поверхности, что может положительно влиять на способность материалов детектировать широкий диапазон газов (в особенности ЛОС), а также на их долговременную стабильность.

6. Список сокращений и условных обозначений

BET (Brunauer-Emmett-Teller) – модель Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ)

m/z — отношение массы иона к его заряду

ppm (parts per million) – миллионная доля (м.д.)

TR-DRIFTS (time resolved diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy) – инфракрасная Фурье-спектроскопия диффузного отражения с временным разрешением

а.е.м. — атомная единица массы (англ. atomic mass unit, AMU)

ВАХ — вольт-амперная характеристика

ДТА — дифференциальный термический анализ

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

ЛОС – летучие органические соединения

МС — масс-спектрометрия

ОКР – область когерентного рассеяния

ПГС – поверочные газовые смеси

ПРЭМ — просвечивающая растровая электронная микроскопия (transmission scanning electron microscopy, STEM)

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия (TEM)

РИС — реактор идеального смешения

РФА — рентгенофазовый анализ

РФлА – рентгенофлуоресцентный анализ (XRF)

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS)

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия (SEM)

ТГ-МС – термогравиметрия с масс-спектральным анализом газообразных продуктов

ФАИОК — фотоактивируемый изотопный обмен кислорода

ЭДС — энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

7. Список литературы

1. Vidor, F. F. ZnO Thin-Film Transistors for Cost-Efficient Flexible Electronics / F. F. Vidor, G. I. Wirth, U. Hilleringmann. – Cham : Springer International Publishing, 2018. – 179 p.

2. Sun, Y. Room-temperature electrochemically deposited polycrystalline SnO_2 with adjustable work function for high-efficiency perovskite solar cells / Y. Sun, J. Zhang, H. Yu // Journal of Materials Chemistry A. – 2023. – Vol. 11. – № 2. – P. 901-913.

3. Djurišić, A. B. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications / A. B. Djurišić, A. M. C. Ng, X. Y. Chen // Progress in Quantum Electronics. – 2010. – Vol. 34. – ZnO nanostructures for optoelectronics. – № 4. – P. 191-259.

4. Size-Controllable Synthesis of Monodispersed SnO_2 Nanoparticles and Application in Electrocatalysts / L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109. – № 18. – P. 8774-8778.

5. Ellmer, K. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes / K. Ellmer // Nature Photonics. – 2012. – Vol. 6. – № 12. – P. 809-817.

6. Castañeda, L. Review of Conducting Oxides Semiconductors in Thin Solid Films / L. Castañeda // Biomedical Journal of Scientific & Technical Research. – 2022. – Vol. 41. – № 1.

7. Avis, C. In2O3: An Oxide Semiconductor for Thin-Film Transistors, a Short Review / C. Avis, J. Jang // Molecules. – 2025. – Vol. 30. – In2O3. – № 24. – P. 4762.

8. Grossmann, K. Semiconducting Metal Oxides Based Gas Sensors / K. Grossmann, U. Weimar, N. Barsan // Semiconductors and Semimetals. – Elsevier, 2013. – Vol. 88. – P. 261-282.

9. Gurlo, A. Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides / A. Gurlo, N. Bârsan, U. Weimar // Metal Oxides: Chemistry and Applications. – CRC Press, 2005. – P. 683-738.

10. Barsan, N. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors / N. Barsan, U. Weimar // Journal of Electroceramics. – 2001. – Vol. 7. – № 3. – P. 143-167.

11. Nanocrystalline tin dioxide: Basics in relation with gas sensing phenomena. Part I. Physical and chemical properties and sensor signal formation / A. V. Marikutsa, M. N. Rumyantseva, A. M. Gaskov, A. M. Samoylov // Inorganic Materials. – 2015. – Vol. 51. – Nanocrystalline tin dioxide. – № 13. – P. 1329-1347.

12. Photoactivated Metal Oxide-based Chemiresistors: Revolutionizing Gas Sensing with Ultraviolet Illumination / S. Lee, G. H. Lee, M. Choi [et al.] // JOURNAL OF SENSOR SCIENCE AND TECHNOLOGY. – 2024. – Vol. 33. – Photoactivated Metal Oxide-based Chemiresistors. – № 5. – P. 274-287.

13. Chizhov, A. Light Activation of Nanocrystalline Metal Oxides for Gas Sensing: Principles, Achievements, Challenges / A. Chizhov, M. Rumyantseva, A. Gaskov // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11. – Light Activation of Nanocrystalline Metal Oxides for Gas Sensing. – № 4. – P. 892.

14. Room-Temperature Gas Sensors Under Photoactivation: From Metal Oxides to 2D Materials / R. Kumar, X. Liu, J. Zhang, M. Kumar // Nano-Micro Letters. – 2020. – Vol. 12. – Room-Temperature

Gas Sensors Under Photoactivation. – № 1. – P. 164.

15. Materials Engineering for Light-Activated Gas Sensors: Insights, Advances, and Future Perspectives / J. Lee, M. Kim, S. Park [et al.] // Advanced Materials. – 2025. – Vol. 37. – Materials Engineering for Light-Activated Gas Sensors. – № 40. – P. e08204.

16. Photoactivated materials and sensors for NO_2 monitoring / M. Šetka, M. Claros, O. Chmela, S. Vallejos // Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – Vol. 9. – № 47. – P. 16804-16827.

17. Exciton Channel of Photoactivation for Redox Reactions on the Surface of 2D ZnO Nanostructures / V. V. Titov, A. A. Lisachenko, M. E. Labzovskaya [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – № 45. – P. 27399-27405.

18. Photoactivated Processes on the Surface of Metal Oxides and Gas Sensitivity to Oxygen / A. Chizhov, P. Kutukov, A. Astafiev, M. Rumyantseva // Sensors. – 2023. – Vol. 23. – № 3. – P. 1055.

19. Room temperature nitrogen dioxide sensors based on N719-dye sensitized amorphous zinc oxide sensors performed under visible-light illumination / C. Zhang, J. Wang, M.-G. Olivier, M. Debliquy // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2015. – Vol. 209. – P. 69-77.

20. Mechanism of Sensitivity Enhancement of a ZnO Nanofilm Gas Sensor by UV Light Illumination / G. Li, Z. Sun, D. Zhang [et al.] // ACS Sensors. – 2019. – Vol. 4. – № 6. – P. 1577-1585.

21. The UV Effect on the Chemiresistive Response of ZnO Nanostructures to Isopropanol and Benzene at PPM Concentrations in Mixture with Dry and Wet Air / M. A. Solomatin, O. E. Glukhova, F. S. Fedorov [et al.] // Chemosensors. – 2021. – Vol. 9. – № 7. – P. 181.

22. Development of ZnO-based surface plasmon resonance gas sensor and analysis of UV irradiation effect on NO2 desorption from ZnO thin films / K. Watanabe, K. Matsumoto, T. Ohgaki [et al.] // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2010. – Vol. 118. – № 1375. – P. 193-196.

23. Comini, E. UV light activation of tin oxide thin films for NO2 sensing at low temperatures / E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2001. – Vol. 78. – № 1-3. – P. 73-77.

24. Organic-Inorganic Hybrid Materials for Room Temperature Light-Activated Sub-ppm NO Detection / A. Nasriddinov, M. Rumyantseva, T. Shatalova [et al.] // Nanomaterials. – 2019. – Vol. 10. – № 1. – P. 70.

25. UV-light enhanced gas sensor based on Ga doped ZnO for ultra-high sensitive and selective n-butanol detection / T. Wang, J. Chen, J. Chen [et al.] // Applied Surface Science. – 2023. – Vol. 641. – P. 158551.

26. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors / C. Wang, L. Yin, L. Zhang [et al.] // Sensors. – 2010. – Vol. 10. – Metal Oxide Gas Sensors. – № 3. – P. 2088-2106.

27. Saxena, A. K. Metal Semiconductor Contacts: Ohmic and Rectifying / A. K. Saxena // IETE Journal of Education. – 1985. – Vol. 26. – Metal Semiconductor Contacts. – № 1. – P. 3-14.

28. N. Bârsan. Conduction models in gas-sensing SnO2 layers: grain-size effects and ambient atmosphere influence / N. Bârsan // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1994. – Vol. 17. – Conduction models in gas-sensing SnO2 layers. – № 3. – P. 241-246.

29. Wolkenstein, T. Electronic Processes on Semiconductor Surfaces During Chemisorption / T. Wolkenstein. – 1. – New York, NY : Springer, 1991. – 444 p.

30. Hara, S. Proton-Conducting Properties and Microstructure of Hydrated Tin Dioxide and Hydrated Zirconia / S. Hara, S. Takano, M. Miyayama // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – № 18. – P. 5634-5639.

31. Observation of Concentration-Dependent Inversion of Response to Oxidizing Gases in Chemoresistive Metal Oxide Gas Sensors Resulting from Humidity Interference / P. Zhou, J.-H. Tsang, Y. Zhu [et al.] // ACS Sensors. – 2026. – Vol. 11. – № 2. – P. 1106-1116.

32. Smith, A. M. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering / A. M. Smith, S. Nie // Accounts of Chemical Research. – 2010. – Vol. 43. – Semiconductor Nanocrystals. – № 2. – P. 190-200.

33. Optical and photoelectrical properties of nanocrystalline indium oxide with small grains / E. A. Forsh, A. M. Abakumov, V. B. Zaytsev [et al.] // Thin Solid Films. – 2015. – Vol. 595. – P. 25-31.

34. Bayarjargal, L. High (pressure, temperature) phase diagrams of ZnO and AlN from second harmonic generation measurements / L. Bayarjargal, B. Winkler // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 100. – № 2. – P. 021909.

35. Hagemark, K. I. Determination of Excess Zn in ZnO: The Phase Boundary / K. I. Hagemark, P. E. Toren // Journal of The Electrochemical Society. – 1975. – Vol. 122. – Determination of Excess Zn in ZnO. – № 7. – P. 992-994.

36. Han, J. Defect chemistry and electrical characteristics of undoped and Mn-doped ZnO / J. Han, P. Q. Mantas, A. M. R. Senos // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – Vol. 22. – № 1. – P. 49-59.

37. Jae Shi Choi. Study of the nonstoichiometric composition op zinc oxide / Jae Shi Choi, Chul Hyun Yo // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1976. – Vol. 37. – № 12. – P. 1149-1151.

38. Okamoto, H. In-O (Indium-Oxygen) / H. Okamoto // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2007. – Vol. 28. – № 6. – P. 591-592.

39. Egdell, R. G. Dopant and Defect Induced Electronic States at In2O3 Surfaces / R. G. Egdell // Defects at Oxide Surfaces : Springer Series in Surface Sciences / eds. J. Jupille, G. Thornton. – Cham : Springer International Publishing, 2015. – Vol. 58. – P. 351-400.

40. Thermodynamics of native defects in $In_2 O_3$ crystals using a first-principles method / J. Liu, T. Liu, F. Liu, H. Li // RSC Adv. – 2014. – Vol. 4. – № 70. – P. 36983-36989.

41. Woll, C. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces / C. Woll // Progress in Surface Science. – 2007. – Vol. 82. – № 2-3. – P. 55-120.

42. Tasker, P. W. The stability of ionic crystal surfaces / P. W. Tasker // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1979. – Vol. 12. – № 22. – P. 4977-4984.

43. Surface structure of In2O3(111) (1×1) determined by density functional theory calculations and low energy electron diffraction / K. Pussi, A. Matilainen, V. R. Dhanak [et al.] // Surface Science. – 2012. – Vol. 606. – № 1-2. – P. 1-6.

44. Effect of Different $In_2 O_3$ (111) Surface Terminations on CO_2 Adsorption / S. M. Gericke, M. M. Kauppinen, M. Wagner [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2023. – Vol. 15. – № 38. – P. 45367-45377.

45. Reducing the $In_2 O_3$ (111) Surface Results in Ordered Indium Adatoms / M. Wagner, S. Seiler, B. Meyer [et al.] // Advanced Materials Interfaces. – 2014. – Vol. 1. – № 8. – P. 1400289.

46. Batzill, M. The surface and materials science of tin oxide / M. Batzill, U. Diebold // Progress in Surface Science. – 2005. – Vol. 79. – № 2-4. – P. 47-154.

47. Cox, D. F. Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO 2 (110)- *1×1* surface / D. F. Cox, T. B. Fryberger, S. Semancik // Physical Review B. – 1988. – Vol. 38. – № 3. – P. 2072-2083.

48. Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide / S. A. M. Lima, F. A. Sigoli, M. Jafelicci Jr, M. R. Davolos // International Journal of Inorganic Materials. – 2001. – Vol. 3. – № 7. – P. 749-754.

49. Electrical conduction processes in ZnO in a wide temperature range 20–500 K / C.-C. Lien, C.-Y. Wu, Z.-Q. Li, J.-J. Lin // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 110. – № 6. – P. 063706.

50. Robertson, J. Defect levels of SnO 2 / J. Robertson // Physical Review B. – 1984. – Vol. 30. – № 6. – P. 3520-3522.

51. Comparative study of defect transition energy calculation methods: The case of oxygen vacancy in In 2 O 3 and ZnO / W.-J. Yin, J. Ma, S.-H. Wei [et al.] // Physical Review B. – 2012. – Vol. 86. – Comparative study of defect transition energy calculation methods. – № 4. – P. 045211.

52. Nature of Native Defects in ZnO / F. A. Selim, M. H. Weber, D. Solodovnikov, K. G. Lynn // Physical Review Letters. – 2007. – Vol. 99. – № 8. – P. 085502.

53. Janotti, A. Oxygen vacancies in ZnO / A. Janotti, C. G. Van De Walle // Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 87. – № 12. – P. 122102.

54. Deep vs shallow nature of oxygen vacancies and consequent n -type carrier concentrations in transparent conducting oxides / J. Buckeridge, C. R. A. Catlow, M. R. Farrow [et al.] // Physical Review Materials. – 2018. – Vol. 2. – № 5. – P. 054604.

55. Davis, E. A. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors / E. A. Davis, N. F. Mott // Philosophical Magazine. – 1970. – Vol. 22. – № 179. – P. 0903-0922.

56. Tauc, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // physica status solidi (b). – 1966. – Vol. 15. – № 2. – P. 627-637.

57. Makuła, P. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra / P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2018. – Vol. 9. – № 23. – P. 6814-6817.

58. The Kubelka-Munk Diffuse Reflectance Formula Revisited / M. L. Myrick, M. N. Simcock, M. Baranowski [et al.] // Applied Spectroscopy Reviews. – 2011. – Vol. 46. – № 2. – P. 140-165.

59. Influence of Mono- and Bimetallic PtOx, PdOx, PtPdOx Clusters on CO Sensing by SnO2 Based Gas Sensors / P. Kutukov, M. Rumyantseva, V. Krivetskiy [et al.] // Nanomaterials. – 2018. – Vol. 8. – № 11. – P. 917.

60. Бонч-Бруевич В.Л. Физика полупроводников / Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. – Москва : Наука, 1977. – 672 с.

61. Kao, K. C. Charge Carrier Injection from Electrical Contacts / K. C. Kao // Dielectric Phenomena in Solids. – Elsevier, 2004. – P. 327-380.

62. Skromme, B. J. Junctions and Barriers / B. J. Skromme // Encyclopedia of Materials: Science and Technology. – Elsevier, 2003. – P. 1-12.

63. Sundaram, K. B. Work function determination of zinc oxide films / K. B. Sundaram, A. Khan // Proceedings of SOUTHEASTCON ’96. – Tampa, FL, USA : IEEE, 1996. – P. 674-676.

64. High-quality dense ZnO thin films: work function and photo/electrochemical properties / H. Krysova, V. Mansfeldova, H. Tarabkova [et al.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2024. – Vol. 28. – High-quality dense ZnO thin films. – № 8. – P. 2531-2546.

65. Work function and electrochemistry of ZnO (wurtzite) single crystals (F-1:L07) / M. Vorochta, V. Mansfeldova, S. Chakraborty, L. Kavan // Ceramics International. – 2025. – Vol. 51. – № 10. – P. 12346-12354.

66. Work Function Measurements in Single-Crystalline In2O3 for Conduction Modelling / F. Schipani, A. Oprea, U. Weimar [et al.] // The 8th GOSPEL Workshop. Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides: Basic Understanding & Application Fields The GOSPEL Workshop. – MDPI, 2019. – P. 54.

67. Pan, C. A. Work function of In2O3 film as determined from internal photoemission / C. A. Pan, T. P. Ma // Applied Physics Letters. – 1980. – Vol. 37. – № 8. – P. 714-716.

68. Klein, A. Electronic properties of In_2O_3 surfaces / A. Klein // Applied Physics Letters. – 2000. – Vol. 77. – № 13. – P. 2009-2011.

69. Islam, M. N. Electron affinity and work function of polycrystalline SnO2 thin film / M. N. Islam, M. O. Hakim // Journal of Materials Science Letters. – 1986. – Vol. 5. – № 1. – P. 63-65.

70. Anderson, P. A. Work Function of Gold / P. A. Anderson // Physical Review. – 1959. – Vol. 115. – № 3. – P. 553-554.

71. Sachtler, W. M. H. The work function of gold / W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo, A. A. Holscher // Surface Science. – 1966. – Vol. 5. – № 2. – P. 221-229.

72. Electrical and microstructural properties of thermally annealed Ni/Au and Ni/Pt/Au Schottky contacts on AlGaN/GaN heterostructures / B. Ofuonye, J. Lee, M. Yan [et al.] // Semiconductor Science and Technology. – 2014. – Vol. 29. – № 9. – P. 095005.

73. Derry, G. N. Recommended values of clean metal surface work functions / G. N. Derry, M. E. Kern, E. H. Worth // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2015. – Vol. 33. – № 6. – P. 060801.

74. High-temperature characteristics of $Al_x Ga_{1-x} N$/GaN Schottky diodes / Z. Xiaoling, L. Fei, L. Changzhi [et al.] // Journal of Semiconductors. – 2009. – Vol. 30. – № 3. – P. 034001.

75. Padovani, F. A. Field and thermionic-field emission in Schottky barriers / F. A. Padovani, R. Stratton // Solid-State Electronics. – 1966. – Vol. 9. – № 7. – P. 695-707.

76. Electronic Transport in Porphyrin Supermolecule-Gold Nanoparticle Assemblies / D. Conklin, S. Nanayakkara, T.-H. Park [et al.] // Nano Letters. – 2012. – Vol. 12. – № 5. – P. 2414-2419.

77. Distinction between the Poole-Frenkel and tunneling models of electric-field-stimulated carrier emission from deep levels in semiconductors / S. D. Ganichev, E. Ziemann, W. Prettl [et al.] // Physical Review B. – 2000. – Vol. 61. – № 15. – P. 10361-10365.

78. Hernandez Martinez, P. L. Optical properties of nanoparticles and nanowires: Exciton-plasmon interaction and photo-thermal effects : Ph.D. thesis / P. L. Hernandez Martinez. – 2010. – URL: https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2010PhDT.....118H (дата обращения: 14.06.2025). – Текст : электронный.

79. Optical properties of $In_2 O_3$ from experiment and first-principles theory: influence of lattice screening / A. Schleife, M. D. Neumann, N. Esser [et al.] // New Journal of Physics. – 2018. – Vol. 20. – Optical properties of $In_2 O_3$ from experiment and first-principles theory. – № 5. – P. 053016.

80. Nagasawa, M. Exciton structure in optical absorption of SnO2 crystals / M. Nagasawa, S. Shionoya // Physics Letters. – 1966. – Vol. 22. – № 4. – P. 409-410.

81. Gupta, S. C. Schottky Barrier Photodiodes / S. C. Gupta, H. Preier // Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications / ed. B. L. Sharma. – Boston, MA : Springer US, 1984. – P. 191-218.

82. Bartolomeo, A. D. Graphene Schottky diodes: an experimental review of the rectifying graphene/semiconductor heterojunction. Graphene Schottky diodes / A. D. Bartolomeo. – 2015. – URL: http://rgdoi.net/10.13140/RG.2.1.2388.0402 (дата обращения: 15.06.2025). – Текст : электронный.

83. The Key Role of Active Sites in the Development of Selective Metal Oxide Sensor Materials / A. Marikutsa, M. Rumyantseva, E. A. Konstantinova, A. Gaskov // Sensors. – 2021. – Vol. 21. – № 7. – P. 2554.

84. Habgood, M. An ab initio study of oxygen adsorption on tin dioxide / M. Habgood, N. Harrison // Surface Science. – 2008. – Vol. 602. – № 5. – P. 1072-1079.

85. Nanocrystalline tin dioxide: Basics in relation with gas sensing phenomena part II. Active centers and sensor behavior / A. V. Marikutsa, M. N. Rumyantseva, A. M. Gaskov, A. M. Samoylov // Inorganic Materials. – 2016. – Vol. 52. – Nanocrystalline tin dioxide. – № 13. – P. 1311-1338.

86. Adsorption–desorption noise in gas sensors: Modelling using Langmuir and Wolkenstein models for adsorption / S. Gomri, J.-L. Seguin, J. Guerin, K. Aguir // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – Vol. 114. – Adsorption–desorption noise in gas sensors. – № 1. – P. 451-459.

87. Rothschild, A. Quantitative evaluation of chemisorption processes on semiconductors / A. Rothschild, Y. Komem, N. Ashkenasy // Journal of Applied Physics. – 2002. – Vol. 92. – № 12. – P. 7090-7097.

88. Active sites on the surface of nanocrystalline semiconductor oxides ZnO and SnO2 and gas sensitivity / A. V. Marikutsa, N. A. Vorob´eva, M. N. Rumyantseva, A. M. Gas´kov // Russian Chemical Bulletin. – 2017. – Vol. 66. – № 10. – P. 1728-1764.

89. Spillover effect and CO oxidation activity on the supported noble metals-metal oxides catalysts / P.-Y. Lin, M. Meng, J.-J. Yuan [et al.] // Studies in Surface Science and Catalysis. – Elsevier, 1997. – Vol. 112. – P. 201-210.

90. Pozdnyakov, D. V. Infrared study of molecular complexes arising from adsorption of NO and NO2 on the surface of oxides / D. V. Pozdnyakov, V. N. Filimonov // Advances in Molecular Relaxation Processes. – 1973. – Vol. 5. – № 1-3. – P. 55-63.

91. Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds / K. Nakamoto. – Wiley, 2008. – 419 p.

92. Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds / K. Nakamoto. – 6th ed. – New York : John Wiley & Sons, Incorporated, 2009. – 424 p.

93. Hadjiivanov, K. I. Identification of Neutral and Charged N_x O_y Surface Species by IR Spectroscopy / K. I. Hadjiivanov // Catalysis Reviews. – 2000. – Vol. 42. – № 1-2. – P. 71-144.

94. Di Stasio, S. DRIFTS study of surface reactivity to NO2 by zinc nanoparticle aggregates and zinc hollow nanofibers / S. Di Stasio, V. Dal Santo // Applied Surface Science. – 2006. – Vol. 253. – № 5. – P. 2899-2910.

95. High-sensitivity NO2 gas sensors based on flower-like and tube-like ZnO nanomaterials / M. Chen, Z. Wang, D. Han [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2011. – Vol. 157. – № 2. – P. 565-574.

96. NO 2 adsorption mechanism on TiO 2 : An in-situ transmission infrared spectroscopy study / L. Sivachandiran, F. Thevenet, A. Rousseau, D. Bianchi // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – Vol. 198. – NO 2 adsorption mechanism on TiO 2. – P. 411-419.

97. Acetone Sensing Properties and Mechanism of SnO2 Thick-Films / Y. Chen, H. Qin, Y. Cao [et al.] // Sensors. – 2018. – Vol. 18. – № 10. – P. 3425.

98. Acetone sensing with In2O3: Spectroscopic insights into the surface phenomena / X. Li, M. Epifani, Y. Wang [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2025. – Vol. 441. – Acetone sensing with In2O3. – P. 138035.

99. Highly Active Nanocrystalline ZnO and Its Photo-Oxidative Properties towards Acetone Vapor / A. Chizhov, P. Kutukov, A. Gulin [et al.] // Micromachines. – 2023. – Vol. 14. – № 5. – P. 912.

100. Direct CO oxidation by lattice oxygen on the SnO_2 (110) surface: a DFT study / Z. Lu, D. Ma, L. Yang [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 16. – Direct CO oxidation by lattice oxygen on the SnO_2 (110) surface. – № 24. – P. 12488-12494.

101. Teymoori, S. M. Catalytic oxidation of CO over the MOx – Co3O4 (M: fe, mn, cu, ni, cr, and Zn) mixed oxide nanocatalysts at low temperatures / S. M. Teymoori, S. M. Alavi, M. Rezaei //

Scientific Reports. – 2025. – Vol. 15. – Catalytic oxidation of CO over the MOx – Co3O4 (M. – № 1. – P. 25808.

102. King, R. Acetone Reactions over the Surfaces of Polycrystalline UO_2 : A Kinetic and Spectroscopic Study / R. King, H. Idriss // Langmuir. – 2009. – Vol. 25. – Acetone Reactions over the Surfaces of Polycrystalline UO_2. – № 8. – P. 4543-4555.

103. Substitution, Elimination, and Integration of Methyl Groups in Terpenes Initiated by C–H Bond Functionalization / Y. C. Kang, R. T. Wetterer, R. R. Karimov [et al.] // ACS Central Science. – 2024. – Vol. 10. – № 11. – P. 2016-2027.

104. Tsyganenko, A. A. Infrared study of surface species arising from ammonia adsorption on oxide surfaces / A. A. Tsyganenko, D. V. Pozdnyakov, V. N. Filimonov // Journal of Molecular Structure. – 1975. – Vol. 29. – № 2. – P. 299-318.

105. Superior Room-Temperature Ammonia Sensing Using a Hydrothermally Synthesized MoS_2 /SnO_2 Composite / S. Singh, R. M. Sattigeri, S. Kumar [et al.] // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6. – № 17. – P. 11602-11613.

106. Belokopytov, Y. An infrared study of the surface properties of metal oxides 2. The interaction of ammonia with the surface of Fe2O3, ZnO, MoO3, and V2O5 / Y. Belokopytov // Journal of Catalysis. – 1979. – Vol. 60. – № 1. – P. 1-7.

107. High Ammonia Sensitive Semiconductor Gas Sensors with Double-Layer Structure and Interface Electrodes / Y. Takao, K. Miyazaki, Y. Shimizu, M. Egashira // Journal of The Electrochemical Society. – 1994. – Vol. 141. – № 4. – P. 1028-1034.

108. Morimoto, T. Infrared spectra of ammonia adsorbed on zinc oxide / T. Morimoto, H. Yanai, M. Nagao // The Journal of Physical Chemistry. – 1976. – Vol. 80. – № 5. – P. 471-475.

109. UV-Light-Activated ZnO Fibers for Organic Gas Sensing at Room Temperature / J. Gong, Y. Li, X. Chai [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114. – № 2. – P. 1293-1298.

110. Room Temperature UV-Activated NO2 and NO Detection by ZnO/rGO Composites / V. Platonov, N. Malinin, R. Vasiliev, M. Rumyantseva // Chemosensors. – 2023. – Vol. 11. – № 4. – P. 227.

111. Enhanced detection of nitrogen dioxide via combined heating and pulsed UV operation of indium oxide nano-octahedra / O. Gonzalez, S. Roso, X. Vilanova, E. Llobet // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2016. – Vol. 7. – P. 1507-1518.

112. Petek, H. Photoexcitation of adsorbates on metal surfaces: One-step or three-step / H. Petek // The Journal of Chemical Physics. – 2012. – Vol. 137. – Photoexcitation of adsorbates on metal surfaces. – № 9. – P. 091704.

113. Poston, S. The relative stabilities of tungsten hexacarbonyl, silver neodecanoate some metal acetyl- and hexafluoroacetylacetonates and the thermal properties of the palladium(II) acetonates / S. Poston, A. Reisman // Journal of Electronic Materials. – 1989. – Vol. 18. – № 4. – P. 553-560.

114. KherveFitting: An Open Source Software for Fitting X-Ray Photoelectron Spectroscopy Data / G. Kerherve, W. S. J. Skinner, J. A. Hochhaus [et al.] // Surface and Interface Analysis. – 2026. –

Vol. 58. – KherveFitting. – № 1. – P. 54-65.

115. Sub-ppm short-chain fatty acids detection with La(III) modified SnO2 gas sensors / A. Sagitova, D. Filatova, S. Maksimov [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2024. – Vol. 417. – P. 136211.

116. Statistical shape analysis pre-processing of temperature modulated metal oxide gas sensor response for machine learning improved selectivity of gases detection in real atmospheric conditions / V. V. Krivetskiy, M. D. Andreev, A. O. Efitorov, A. M. Gaskov // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2021. – Vol. 329. – P. 129187.

117. UV-Activated NO2 Gas Sensing by Nanocrystalline ZnO: Mechanistic Insights from Mass Spectrometry Investigations / A. Chizhov, P. Kutukov, A. Gulin [et al.] // Chemosensors. – 2022. – Vol. 10. – UV-Activated NO2 Gas Sensing by Nanocrystalline ZnO. – № 4. – P. 147.

118. Mahdavi, R. The effect of ultrasonic irradiation on the structure, morphology and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles by sol-gel method / R. Mahdavi, S. S. Ashraf Talesh // Ultrasonics Sonochemistry. – 2017. – Vol. 39. – P. 504-510.

119. Ayon, S. A. Effect of annealing temperature on structural, optical, and photocatalytic properties of modified sol–gel-driven ZnO nanoparticles / S. A. Ayon, M. M. Billah, M. N. Hossain // Surface and Interface Analysis. – 2023. – Vol. 55. – № 6-7. – P. 443-449.

120. Easton, C. D. Critical examination of the use of x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) O 1s to characterize oxygen vacancies in catalytic materials and beyond / C. D. Easton, D. J. Morgan // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2025. – Vol. 43. – № 5. – P. 053205.

121. XPS and FT-IR Characterization of Selected Synthetic Corrosion Products of Zinc Expected in Neutral Environment Containing Chloride Ions / J. Winiarski, W. Tylus, K. Winiarska [et al.] // Journal of Spectroscopy. – 2018. – Vol. 2018. – P. 1-14.

122. Idriss, H. On the wrong assignment of the XPS O1s signal at 531–532 eV attributed to oxygen vacancies in photo- and electro-catalysts for water splitting and other materials applications / H. Idriss // Surface Science. – 2021. – Vol. 712. – P. 121894.

123. The Rational Design of a Single-Component Photocatalyst for Gas-Phase CO_2 Reduction Using Both UV and Visible Light / L. B. Hoch, T. E. Wood, P. G. O'Brien [et al.] // Advanced Science. – 2014. – Vol. 1. – № 1. – P. 1400013.

124. Stoch, J. The effect of carbonate contaminations on the XPS O 1s band structure in metal oxides / J. Stoch, J. Gablankowska-Kukucz // Surface and Interface Analysis. – 1991. – Vol. 17. – № 3. – P. 165-167.

125. Frankcombe, T. J. Interpretation of Oxygen 1s X-ray Photoelectron Spectroscopy of ZnO / T. J. Frankcombe, Y. Liu // Chemistry of Materials. – 2023. – Vol. 35. – № 14. – P. 5468-5474.

126. Polarity effects in the x-ray photoemission of ZnO and other wurtzite semiconductors / M. W. Allen, D. Y. Zemlyanov, G. I. N. Waterhouse [et al.] // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 98. – № 10. – P. 101906.

127. Militello, M. C. Elemental Palladium by XPS / M. C. Militello, S. J. Simko // Surface Science Spectra. – 1994. – Vol. 3. – № 4. – P. 387-394.

128. Militello, M. C. Palladium Oxide (PdO) by XPS / M. C. Militello, S. J. Simko // Surface Science Spectra. – 1994. – Vol. 3. – № 4. – P. 395-401.

129. Militello, M. C. Palladium Chloride (PdCl2) by XPS / M. C. Militello, S. J. Simko // Surface Science Spectra. – 1994. – Vol. 3. – № 4. – P. 402-409.

130. Kim, K. S. X-ray photoelectron spectroscopic studies of palladium oxides and the palladium-oxygen electrode / K. S. Kim, A. F. Gossmann, Nicholas. Winograd // Analytical Chemistry. – 1974. – Vol. 46. – № 2. – P. 197-200.

131. Highly Oxidized Palladium Nanoparticles Comprising Pd^{4+} Species: Spectroscopic and Structural Aspects, Thermal Stability, and Reactivity / L. S. Kibis, A. I. Stadnichenko, S. V. Koscheev [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116. – Highly Oxidized Palladium Nanoparticles Comprising Pd^{4+} Species. – № 36. – P. 19342-19348.

132. The state of palladium in the nanosized hydrogenation catalysts modified with elemental phosphorus / L. B. Belykh, N. I. Skripov, V. V. Akimov [et al.] // Russian Journal of General Chemistry. – 2013. – Vol. 83. – № 12. – P. 2260-2268.

133. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Palladium Fluorides / A. Tressaud, S. Khairoun, H. Touhara, N. Watanabe // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1986. – Vol. 540. – № 9-10. – P. 291-299.

134. Charging and discharging at the nanoscale: Fermi level equilibration of metallic nanoparticles / M. D. Scanlon, P. Peljo, M. A. Méndez [et al.] // Chemical Science. – 2015. – Vol. 6. – Charging and discharging at the nanoscale. – № 5. – P. 2705-2720.

135. Large third-order optical nonlinearity in PdO thin films / M. S. Brodyn, V. I. Volkov, V. I. Rudenko [et al.] // Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials. – 2017. – Vol. 26. – № 03. – P. 1750037.

136. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallographica Section A. – 1976. – Vol. 32. – № 5. – P. 751-767.

137. Electronic structure and equation of state of PdO2 from ab initio / S. F. Matar, G. Demazeau, M. H. Möller, R. Pöttgen // Chemical Physics Letters. – 2011. – Vol. 508. – № 4-6. – P. 215-218.

138. Demazeau, G. Chemical Bonding in Metallic Rutile-type Oxides TO_2 (T = Ru, Rh, Pd, Pt) / G. Demazeau, S. F. Matar, R. Pöttgen // Zeitschrift für Naturforschung B. – 2007. – Vol. 62. – № 7. – P. 949-954.

139. Aita, C. R. Optical behavior of sputter-deposited platinum-oxide films / C. R. Aita // Journal of Applied Physics. – 1985. – Vol. 58. – № 8. – P. 3169-3173.

140. Structural, optical, and electronic properties of magnetron-sputtered platinum oxide films / H. Neff, S. Henkel, E. Hartmannsgruber [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1996. – Vol. 79. – № 10. – P. 7672-7675.

141. Glot, A. B. Electrical conduction in SnO2 varistors / A. B. Glot, A. V. Gaponov, A. P. Sandoval-García // Physica B: Condensed Matter. – 2010. – Vol. 405. – № 2. – P. 705-711.

142. Asymmetric Contacts on a Single SnO_2 Nanowire Device: An Investigation Using an Equivalent Circuit Model / J. Huh, J. Na, J. S. Ha [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2011. – Vol. 3. – Asymmetric Contacts on a Single SnO_2 Nanowire Device. – № 8. – P. 3097-3102.

143. Li, Z. Electron and Hole Mobility of SnO2 from Full-Band Electron-Phonon and Ionized Impurity Scattering Computations / Z. Li, P. Graziosi, N. Neophytou // Crystals. – 2022. – Vol. 12. – № 11. – P. 1591.

144. 3D hopping conduction in SnO_2 nanobelts / E. R. Viana, J. C. González, G. M. Ribeiro, A. G. D. Oliveira // physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters. – 2012. – Vol. 6. – № 6. – P. 262-264.

145. Variable range hopping conduction in ZnO nanocrystal thin films / B. T. Benton, B. L. Greenberg, E. Aydil [et al.] // Nanotechnology. – 2018. – Vol. 29. – № 41. – P. 415202.

146. Conductivity of structures based on doped nanocrystalline SnO2 films with gold contacts / B. A. Akimov, A. M. Gas'kov, S. E. Podguzova [et al.] // Semiconductors. – 1999. – Vol. 33. – № 2. – P. 175-176.

147. Ohmic-Schottky conversion of ZnO/metal contact modulated by a plasma surface treatment method / L. Su, Z. Guan, Q. Liu, Y. Zhu // Results in Materials. – 2022. – Vol. 15. – P. 100290.

148. Peljo, P. Contact Potentials, Fermi Level Equilibration, and Surface Charging / P. Peljo, J. A. Manzanares, H. H. Girault // Langmuir. – 2016. – Vol. 32. – № 23. – P. 5765-5775.

149. Ponce, M. A. Resistance and capacitance analysis of Pd-doped and undoped SnO2 thick films sensors exposed to CO atmospheres / M. A. Ponce, M. S. Castro, C. M. Aldao // Ceramics International. – 2006. – Vol. 32. – № 7. – P. 733-737.

150. Designing Asymmetric Memristive Behavior in Proton Mixed Conductors for Neuromorphic Applications / N. H. A. Besisa, M. Tsuji, Y. Furue [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2026. – Vol. 36. – № 26. – P. e25988.

151. Bisquert, J. Inductive and Capacitive Hysteresis of Current-Voltage Curves: Unified Structural Dynamics in Solar Energy Devices, Memristors, Ionic Transistors, and Bioelectronics / J. Bisquert // PRX Energy. – 2024. – Vol. 3. – Inductive and Capacitive Hysteresis of Current-Voltage Curves. – № 1. – P. 011001.

152. Pershin, Yu. V. Memory Circuit Elements: From Systems to Applications / Yu. V. Pershin, J. Martinez-Rincon, M. Di Ventra // Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. – 2011. – Vol. 8. – Memory Circuit Elements. – № 3. – P. 441-448.

153. The origin of n-type conductivity in undoped In2O3 / T. Tomita, K. Yamashita, Y. Hayafuji, H. Adachi // Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 87. – № 5. – P. 051911.

154. Zinc oxide based gas sensors and their derivatives: a critical review / K. G. Krishna, G. Umadevi, S. Parne, N. Pothukanuri // Journal of Materials Chemistry C. – 2023. – Vol. 11. – Zinc oxide based gas sensors and their derivatives. – № 12. – P. 3906-3925.

155. Mikhaylov, R. V. Investigation of Photostimulated Oxygen Isotope Exchange on TiO_2 Degussa P25 Surface upon UV–Vis Irradiation. / R. V. Mikhaylov, A. A. Lisachenko, V. V. Titov // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116. – № 44. – P. 23332-23341.

156. SENSING CHARACTERISTICS OF SnO_2 THIN FILM GAS SENSORS / S. Oztel, Z. A. Sezer, E. Budak, E. Yilmaz. – Текст : электронный // RAP Conference. – 2020. – URL: http://www.rap-proceedings.org/paper.php?id=35 (дата обращения: 01.09.2026).

157. Spillover of atomic oxygen and reverse spillover of dioxygen species on Pt/CeO2 catalyst / Can Li, Yanxin Chen, Wenzhao Li, Qin Xin // Studies in Surface Science and Catalysis. – Elsevier, 1993. – Vol. 77. – P. 217-222.

158. Reverse oxygen spillover triggered by CO adsorption on Sn-doped Pt/TiO2 for low-temperature CO oxidation / J. Chen, S. Xiong, H. Liu [et al.] // Nature Communications. – 2023. – Vol. 14. – № 1. – P. 3477.

159. Tripa, C. E. Photochemistry of O2 on atomically stepped Pt surfaces: Enhanced O2 photodepletion at step sites / C. E. Tripa, J. T. Yates // The Journal of Chemical Physics. – 2001. – Vol. 115. – Photochemistry of O2 on atomically stepped Pt surfaces. – № 18. – P. 8552-8556.

160. Hot-atom mechanism in photodesorption of molecular oxygen from a stepped platinum (113) surface / M. Sano, Y. Ohno, T. Yamanaka [et al.] // The Journal of Chemical Physics. – 1998. – Vol. 108. – № 24. – P. 10231-10238.

161. Lee, S. W. Hot electron-driven chemical reactions: A review / S. W. Lee // Applied Surface Science Advances. – 2023. – Vol. 16. – Hot electron-driven chemical reactions. – P. 100428.

162. Szymanski, P. Temperature-dependent electron-mediated coupling in subpicosecond photoinduced desorption / P. Szymanski, A. L. Harris, N. Camillone // Surface Science. – 2007. – Vol. 601. – № 16. – P. 3335-3349.

163. Busch, D. G. Direct Observation of the Crossover from Single to Multiple Excitations in Femtosecond Surface Photochemistry / D. G. Busch, W. Ho // Physical Review Letters. – 1996. – Vol. 77. – № 7. – P. 1338-1341.

164. Dunn, P. J. H. Good practice guide for isotope ratio mass spectrometry / P. J. H. Dunn, J. F. Carter. – 2nd Edition. – FIRMS, 2018. – 84 p.

165. Ramis, G. Low-temperature CO2 adsorption on metal oxides: spectroscopic characterization of some weakly adsorbed species / G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli // Materials Chemistry and Physics. – 1991. – Vol. 29. – Low-temperature CO2 adsorption on metal oxides. – № 1-4. – P. 425-435.

166. Identification of CO2 adsorption sites on MgO nanosheets by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy / J.-H. Du, L. Chen, B. Zhang [et al.] // Nature Communications. – 2022. – Vol. 13. – № 1. – P. 707.

167. Saussey, J. Infrared study of CO2 adsorption on ZnO. Adsorption sites / J. Saussey, J.-C. Lavalley, C. Bovet // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1982. – Vol. 78. – № 5. – P. 1457.

168. Yanase, I. Reversible CO2 capture by ZnO slurry leading to formation of fine ZnO particles / I. Yanase, S. Konno, H. Kobayashi // Advanced Powder Technology. – 2018. – Vol. 29. – № 5. – P. 1239-1245.

169. Significant Enhancement of Photocatalytic Reduction of CO_2 with H_2 O over ZnO by the Formation of Basic Zinc Carbonate / C. Xin, M. Hu, K. Wang, X. Wang // Langmuir. – 2017. – Vol. 33.

– № 27. – P. 6667-6676.

170. Probing of Free Charge Carriers in Nanostructured Silicon Layers by Attenuated Total Reflectance Technique / S. P. Rodichkina, T. Nychyporuk, A. Pastushenko, V. Yu. Timoshenko // physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters. – 2018. – Vol. 12. – № 9. – P. 1800224.

171. Interactions of nanocrystalline tin oxide powder with NO2: A Raman spectroscopic study / N. Sergent, M. Epifani, E. Comini [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2007. – Vol. 126. – Interactions of nanocrystalline tin oxide powder with NO2. – № 1. – P. 1-5.

172. Temperature-Dependent NO_2 Sensing Mechanisms over Indium Oxide / S. Roso, D. Degler, E. Llobet [et al.] // ACS Sensors. – 2017. – Vol. 2. – № 9. – P. 1272-1277.

173. Infrared spectroscopic studies of the topological properties in CaMnSb 2 / Z. Qiu, C. Le, Y. Dai [et al.] // Physical Review B. – 2018. – Vol. 98. – № 11. – P. 115151.

174. Gurlo, A. Interplay between O_2 and SnO_2 : Oxygen Ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen / A. Gurlo // ChemPhysChem. – 2006. – Vol. 7. – Interplay between O_2 and SnO_2. – № 10. – P. 2041-2052.

175. Bartram, M. E. The molecular adsorption of nitrogen dioxide on Pt(111) studied by temperature programmed desorption and vibrational spectroscopy / M. E. Bartram, R. G. Windham, B. E. Koel // Surface Science. – 1987. – Vol. 184. – № 1-2. – P. 57-74.

176. Harris, S. THE PHOTODESORPTION OF NO FROM A Pt SURFACE / S. Harris, S. Holloway // Surface Review and Letters. – 1994. – Vol. 01. – № 04. – P. 615-620.

177. Weaver, J. H. Optical properties of Rh, Pd, Ir, and Pt / J. H. Weaver // Physical Review B. – 1975. – Vol. 11. – № 4. – P. 1416-1425.

178. Exploring the dielectric function of platinum / A. Tselin, M. Pogodaeva, S. Levchenko [et al.] // Physical Review B. – 2024. – Vol. 110. – № 19. – P. 195130.

179. Amalric-Popescu, D. Infrared studies on SnO2 and Pd/SnO2 / D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz // Catalysis Today. – 2001. – Vol. 70. – № 1-3. – P. 139-154.

180. Unraveling the dynamic redox behavior of Pd species in PdOx/SnO2 hybrids: A key to superior low-temperature gas sensing / J. Gao, M. Li, S. Jin [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2025. – Vol. 510. – Unraveling the dynamic redox behavior of Pd species in PdOx/SnO2 hybrids. – P. 161761.

181. Izydorczyk, W. Numerical Analysis of Oxygen Adsorption on SnO_2 Surface Using Slab Geometry / W. Izydorczyk // Advances in Condensed Matter Physics. – 2014. – Vol. 2014. – P. 1-7.

182. Progress in UV Photodetectors Based on ZnO Nanomaterials: A Review of the Detection Mechanisms and Their Improvement / G. Li, B. Cheng, H. Zhang [et al.] // Nanomaterials. – 2025. – Vol. 15. – Progress in UV Photodetectors Based on ZnO Nanomaterials. – № 9. – P. 644.

183. Evaluation of depletion layer width and gas-sensing properties of antimony-doped tin oxide thin film sensors / J. Liu, X. Liu, Z. Zhai [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2015. – Vol. 220. – P. 1354-1360.

184. Idriss, H. Active sites on oxides: From single crystals to catalysts / H. Idriss, M. A. Barteau // Advances in Catalysis. – Elsevier, 2000. – Vol. 45. – Active sites on oxides. – P. 261-331.

185. Dresselhaus M.S. PART II. Optical Properties of Solids / Dresselhaus M.S. // SOLID STATE PHYSICS. – Cambridge : MIT, 2001. – P. 194.

186. An n- to p-type conductivity transition induced by oxygen adsorption on α-Fe2O3 / A. Gurlo, N. Bârsan, A. Oprea [et al.] // Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 85. – № 12. – P. 2280-2282.

187. Abnormal p-type sensing response of TiO2 nanosheets with exposed {001} facets / C. Liu, H. Lu, J. Zhang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 705. – P. 112-117.

188. Ultrahigh Sensitivity of Au/1D α-Fe_2 O_3 to Acetone and the Sensing Mechanism / P. Gunawan, L. Mei, J. Teo [et al.] // Langmuir. – 2012. – Vol. 28. – № 39. – P. 14090-14099.

189. Study on Sensing Mechanism of Volatile Organic Compounds Using Pt-Loaded ZnO Nanocrystals / T. Shinkai, K. Masumoto, M. Iwai [et al.] // Sensors. – 2022. – Vol. 22. – № 16. – P. 6277.

190. Baltrusaitis, J. FTIR Spectroscopy Combined with Isotope Labeling and Quantum Chemical Calculations to Investigate Adsorbed Bicarbonate Formation Following Reaction of Carbon Dioxide with Surface Hydroxyl Groups on Fe_2 O_3 and Al_2 O_3 / J. Baltrusaitis, J. H. Jensen, V. H. Grassian // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110. – № 24. – P. 12005-12016.

191. Hussain, G. An infrared study of adsorption of N2O on ZnO / G. Hussain, M. M. Rahman, N. Sheppard // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. – 1991. – Vol. 47. – № 11. – P. 1525-1530.

192. Hussain, G. An infrared study of co-adsorption of N2O and CO on ZnO / G. Hussain, M. M. Rahman // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2006. – Vol. 64. – № 4. – P. 880-885.

193. Boccuzzi, F. Vibrational and electronic effects of the chemisorption of nitric oxide on ZnO and Pt/ZnO / F. Boccuzzi, E. Guglielminotti // Surface Science. – 1992. – Vol. 271. – № 1-2. – P. 149-158.

194. Inazu, K. Decomposition of ammonium nitrate in aqueous solution using supported platinum catalysts / K. Inazu, M. Kitahara, K. Aika // Catalysis Today. – 2004. – Vols. 93-95. – P. 263-271.

195. Il’chenko, N. I. Catalytic Oxidation of Ammonia / N. I. Il’chenko // Russian Chemical Reviews. – 1976. – Vol. 45. – № 12. – P. 1119-1134.

196. Schottky barrier and surface plasmonic resonance phenomena towards the photocatalytic reaction: study of their mechanisms to enhance photocatalytic activity / M. R. Khan, T. W. Chuan, A. Yousuf [et al.] // Catalysis Science & Technology. – 2015. – Vol. 5. – Schottky barrier and surface plasmonic resonance phenomena towards the photocatalytic reaction. – № 5. – P. 2522-2531.

197. Effects of a TiC substrate on the catalytic activity of Pt for NO reduction / X. Chu, Z. Fu, S. Li [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – Vol. 18. – № 19. – P. 13304-13309.

198. NO adsorption and diffusion on unreconstructed Pt{100} surface. A density functional theory investigation / V. A. Ranea, E. A. Bea, E. E. Mola, R. Imbihl // Surface Science. – 2006. – Vol. 600. – № 13. – P. 2663-2669.

199. Hammer, B. Adsorption, diffusion, and dissociation of NO, N and O on flat and stepped Ru(0001) / B. Hammer // Surface Science. – 2000. – Vol. 459. – № 3. – P. 323-348.

200. Chemisorption of atomic oxygen on Pd(111) studied by STM / M. K. Rose, A. Borg, J. C. Dunphy [et al.] // Surface Science. – 2004. – Vol. 561. – № 1. – P. 69-78.

201. Bogicevic, A. First-principles diffusion-barrier calculation for atomic oxygen on Pt(111) / A. Bogicevic, J. Strömquist, B. I. Lundqvist // Physical Review B. – 1998. – Vol. 57. – № 8. – P. R4289-R4292.

202. Ostermaier, J. J. Crystallite size effects in the low-temperature oxidation of ammonia over supported platinum / J. J. Ostermaier, J. R. Katzer, W. H. Manogue // Journal of Catalysis. – 1974. – Vol. 33. – № 3. – P. 457-473.