

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

На правах рукописи



Насриддинов Абулкосим Фирузджонович

**Материалы для газовых сенсоров на основе
нанокристаллических SnO₂ и In₂O₃, модифицированных
фотосенсибилизаторами**

1.4.15 – Химия твёрдого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Румянцева Марина Николаевна

Москва – 2022

Оглавление

Список используемых сокращений и условных обозначений.....	4
Введение.....	5
1. Обзор литературы	11
1.1. SnO ₂ и In ₂ O ₃ как материалы для полупроводниковых газовых сенсоров	11
1.1.1. Фазовая диаграмма системы Sn – O и кристаллическая структура диоксида олова	12
1.1.2. Фазовая диаграмма системы In - O и кристаллическая структура оксида индия	15
1.1.3. Зонная структура и точечные дефекты оксидов олова и индия.....	17
1.2. Фотоактивация и фотопроводимость широкозонных полупроводниковых оксидов	25
1.3. Формирование сенсорного отклика полупроводниковых оксидов	29
1.4. Основные пути улучшения селективности и уменьшения энергопотребления полупроводниковых сенсоров резистивного типа	36
1.4.1. Фоточувствительные композитные системы типа «металл-полупроводник»	36
1.4.2. Фоточувствительные композитные системы на основе гетероструктур	39
1.4.3. Фоточувствительные органо-неорганические гибридные материалы	43
1.5. Выводы по литературному обзору и постановка задачи	48
2. Экспериментальная часть.....	51
2.1. Синтез образцов для исследования	51
2.1.1. Синтез нанокристаллического SnO ₂	51
2.1.2. Синтез нанокристаллического In ₂ O ₃	51
2.1.3. Синтез гетероциклических комплексов Ru(II)	52
2.1.4. Синтез наночастиц Au и Ag	54
2.1.5. Синтез нанокompозитов SnO ₂ /TiO ₂ @M, где M = Pt, Au, Ag	54
2.1.6. Сенсбилизация нанокристаллических оксидов.....	56
2.2. Методы исследования состава и микроструктуры.....	58
2.2.1. Рентгеновская дифракция.....	58
2.2.2. Низкотемпературная адсорбция азота.....	58
2.2.3. Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия (ПЭМ и СЭМ).....	59
2.2.4. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА)	59
2.2.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)	60
2.2.6. Термогравиметрия с масс-спектральным анализом (ТГ-МС).....	60
2.2.7. Термопрограммируемое восстановление водородом (ТПВ-H ₂)	60
2.2.8. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)	61
2.2.9. ИК-Фурье спектроскопия	61
2.2.10. Спектроскопия комбинационного рассеяния света	61

2.2.11. Спектроскопия поглощения в УФ и видимом диапазоне.....	62
2.2.12. Спектральная зависимость фотопроводимости.....	62
2.2.13. Исследование электрофизических и сенсорных свойств	63
3. Результаты и обсуждение.....	66
3.1. Органо-неорганические гибридные материалы	66
3.1.1. Фазовый состав и параметры микроструктуры нанокристаллических оксидов металлов	66
3.1.2. Оптические свойства комплексов Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина.....	71
3.1.3. Оценка термической устойчивости сенсibilизированных материалов	75
3.1.4. Сенсорные свойства гибридных материалов при комнатной температуре в условиях периодической подсветки.....	75
3.1.5. Исследование процессов, протекающих на поверхности гибридных материалов при взаимодействии с NO и NO ₂	88
3.1.6. Исследование влияния влажности атмосферы на сенсорные свойства и процессы, протекающие на поверхности полупроводниковых оксидов и гибридных материалов при взаимодействии с NO и NO ₂	91
3.1.7. Исследование влияния микроструктуры полупроводникового оксида на сенсорные свойства гибридных материалов при взаимодействии с NO ₂	99
3.1.8. Исследование селективности гибридных материалов.....	108
3.1.9. Заключение	109
3.2. Неорганические нанокомпозиты SnO ₂ / TiO ₂ @M, где M = Pt, Au, Ag.....	111
3.2.1. Фазовый состав, размер частиц и параметры микроструктуры нанокомпозитов.....	111
3.2.2. Состав поверхности нанокомпозитов.....	117
3.2.3. Исследование сенсорных свойств нанокомпозитов SnO ₂ /TiO ₂ @M (M = Ag, Au, Pt) при детектировании летучих органических соединений.....	121
3.2.4. Исследование процессов, протекающих на поверхности нанокомпозитов SnO ₂ /TiO ₂ @M (M = Ag, Au, Pt) при детектировании формальдегида.....	125
3.2.5. Заключение	129
4. Выводы.....	130
5. Список литературы:	132

Список используемых сокращений и условных обозначений

ВЗ – валентная зона

ЗП – зона проводимости

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

MLCT (metal-to-ligand charge transfer) – перенос заряда с металла на лиганд

MC (metal centered charge transfer) – перенос заряда внутри металла

LC (ligand centered charge transfer) – внутрелигандный перенос заряда

LMCT (ligand-to-metal charge transfer) – перенос заряда с лиганда на металл

ПДК_{р.з.} – предельная допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны

ppm (parts per million) – миллионная доля

ЛОС – летучие органические соединения

РН (relative humidity) – относительная влажность воздуха

НЧ Pt – наночастицы платины

НЧ Au – наночастицы золота

НЧ Ag – наночастицы серебра

ОКР – область когерентного рассеяния

ВЕТ (Brunauer-Emmett-Teller) – модель Брунауэра-Эмметта-Теллера

ВН (Barret-Joyner-Halenda) – модель Баррета-Джойнера-Халенды

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

EDX (energy-dispersive X-ray spectroscopy) – рентгеновская спектроскопия с дисперсией по энергии

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

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

ТПВ - H₂ – термопрограммируемое восстановление водородом

ЭПР – спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

Спектроскопия КР – спектроскопия комбинационного рассеяния

DRIFTS (diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy) – инфракрасная Фурье-спектроскопия диффузного отражения

СДО – спектроскопия диффузного отражения

ПГС – поверочные газовые смеси

Введение

Актуальность работы. За последние десятилетия бурное развитие промышленности привело к увеличению количества загрязняющих и токсичных веществ в окружающей среде, в том числе и в атмосфере воздуха. В мегаполисах и промышленных районах уровень загрязнения зачастую превышает предельно допустимые концентрации, что в свою очередь может привести к серьёзным последствиям для здоровья населения. В связи с этим актуальной задачей для системного мониторинга и контроля состояния окружающей среды является детектирование и измерение концентрации загрязняющих, токсичных, горючих и технологических газов. В настоящее время в исследовательских центрах и технологических лабораториях для определения следовых концентраций газов пользуются такими методами исследования, как газовая хроматография, масс-спектрометрия и ИК-спектроскопия поглощения. Однако в силу высокой стоимости самих приборов, габаритных размеров, большого веса, высокой потребляемой мощности и сложного обслуживания, эти методы непригодны для массового применения. Выходом из данной ситуации может служить разработка миниатюрных сенсоров для экспрессного и мобильного детектирования газов.

Газовый сенсор это устройство, предназначенное для качественного или количественного определения состава воздуха окружающей среды. В зависимости от материала чувствительного элемента, физических или химических принципов детектирования аналита газовые сенсоры подразделяют на оптические, пьезоэлектрические, электрохимические, термокаталитические, акустические, кондуктометрические и т.д. При этом благодаря простоте конструкции и дешевизне, высокой чувствительности к низким концентрациям примесей в атмосфере, быстрому отклику и возможности интегрирования в современные приборы, газовые сенсоры резистивного типа представляют особый интерес и являются перспективными для широкого практического применения. В качестве материала чувствительного слоя чаще всего используются широкозонные полупроводниковые оксиды металлов, а аналитический сигнал формируется в результате протекания обратимых процессов при взаимодействии газа с поверхностным слоем полупроводника, которые приводят к изменению сопротивления.

Тем не менее, к существенным недостаткам таких сенсоров можно отнести недостаточную селективность и стабильность, а также высокое энергопотребление вследствие необходимости поддержания высоких рабочих температур (250-500°C),

приводящих к деградации материала чувствительного слоя с течением времени и к определённым рискам, связанным с детектированием в пожароопасной и взрывоопасной атмосфере. С другой стороны, высокая температура позволяет повысить концентрацию свободных носителей заряда, активировать и контролировать кинетику протекающих химических процессов на поверхности полупроводниковых оксидов, а также ускорить процесс десорбции продуктов реакции. Поэтому разработка новых стратегий эффективного обнаружения химических компонентов в окружающей атмосфере при температурах близких к комнатной имеет большой потенциал. В качестве одной из таких стратегий может быть использование фотоактивации как альтернативы термическому нагреву.

Активация светом может способствовать индуцированию фотогенерированных носителей заряда, стимулирующих протекание химических реакций на поверхности раздела «твёрдое тело-газ». С одной стороны, в качестве функциональной структуры могут быть использованы широкозонные полупроводниковые оксиды, что обеспечивает экономические преимущества, массовое производство и высокую стабильность. С другой стороны, стратегия замены термической активации на световую не только реализует высокоэффективное обнаружение газов (особенно горючих и взрывоопасных) при температурах, близких к комнатной, но также способствует разработке и производству портативных, интегрированных, гибких и многофункциональных сенсорных устройств.

В качестве источников излучения определёнными преимуществами обладают маломощные миниатюрные светодиоды. При этом замена УФ-излучения на источник видимого диапазона может дополнительно уменьшить энергопотребление вследствие малой требуемой энергии питания. Более того, на видимый диапазон спектра приходится и максимум интенсивности солнечного излучения, которое может быть дополнительно использовано в качестве источника освещения. Стоит отметить, что широкозонные полупроводниковые оксиды металлов являются оптически прозрачными в видимом диапазоне спектра. Поэтому для детектирования газов в условиях фотоактивации видимым светом необходима разработка новых гибридных материалов на основе нанокристаллических полупроводниковых оксидов, чувствительных к изменению состава газовой фазы, и фотосенсибилизаторов, обеспечивающих поглощение излучения видимого диапазона спектра.

Целью работы является установление закономерностей во взаимодействии широкозонных полупроводниковых оксидов металлов, модифицированных

органическими и неорганическими фотосенсибилизаторами, с газовой фазой в условиях фотоактивации при комнатной температуре, а также в темновых условиях при термическом нагреве. Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие задачи:

1. Синтез органо – неорганических гибридных материалов, состоящих из полупроводниковых оксидов SnO_2 и In_2O_3 и комплексов Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина, содержащих гетероциклические заместители.
2. Синтез нанокомпозитов $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@M$, где $M = \text{Pt}, \text{Au}, \text{Ag}$.
3. Исследование состава, параметров микроструктуры, оптических свойств, термической устойчивости и электрофизических свойств полученных материалов комплексом физико-химических методов.
4. Исследование сенсорных свойств синтезированных материалов по отношению к газам-окислителям NO_2 и NO , газам-восстановителям NH_3 , H_2S , CO и летучим органическим соединениям при комнатной температуре в условиях фотоактивации и при термическом нагреве в темновых условиях.
5. Выявление процессов, отвечающих за формирование сенсорного отклика синтезированных материалов при взаимодействии с газовой фазой, с привлечением метода *in-situ*.

Объектами исследования являются нанокристаллические оксиды SnO_2 и In_2O_3 , модифицированные органическими и неорганическими фотосенсибилизаторами. В качестве органических фотосенсибилизаторов использованы комплексы Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина, содержащих гетероциклические заместители, неорганических – наночастицы диоксида титана и благородных металлов Pt , Au , Ag .

Научная новизна работы. Впервые получены органо-неорганические гибридные материалы на основе нанокристаллических оксидов SnO_2 и In_2O_3 и комплексов Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина, содержащих гетероциклические заместители. Установлены взаимосвязи между составом, микроструктурой, фотоэлектрическими и газочувствительными характеристиками гибридных материалов. Результаты исследований методом *in-situ* ИК-спектроскопии в атмосфере NO и NO_2 позволили выявить процессы, обеспечивающие низкотемпературное детектирование оксидов азота.

Впервые определены закономерности влияния модификаторов в виде наночастиц Pt, Au, Ag на состав поверхности, реакционную способность и сенсорные свойства нанокompозитов SnO₂/TiO₂ при детектировании летучих органических соединений. С помощью метода *in-situ* ИК-спектроскопии был исследован процесс окисления формальдегида на поверхности нанокompозитов, приводящий к усилению сенсорного отклика.

Практическая значимость обусловлена высокой чувствительностью полученных гибридных материалов по отношению к оксидам азота при комнатной температуре в условиях периодической подсветки синим светом. Синтезированные нанокompозиты SnO₂/TiO₂@Pt и SnO₂/TiO₂@Au представляют интерес для детектирования формальдегида на уровне ПДК рабочей зоны при низких рабочих температурах 100 – 200 °С.

Достоверность результатов работы обеспечена применением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования: рентгеновской дифракции, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофлуоресцентного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, оптической спектроскопии поглощения в УФ и видимой области, измерения спектральной зависимости фотопроводимости, термогравиметрии с масс-спектральным анализом газобразных продуктов и термопрограммируемого восстановления водородом. Достоверность полученных результатов при определении сенсорных характеристик обеспечена многократными *in-situ* исследованиями электрофизических свойств с использованием аттестованных газовых смесей.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Воспроизводимые и масштабируемые методики синтеза органо-неорганических гибридных материалов на основе нанокристаллических оксидов SnO₂ и In₂O₃ и комплексов Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина; нанокompозитов SnO₂/TiO₂, SnO₂/TiO₂@Pt, SnO₂/TiO₂@Au, SnO₂/TiO₂@Ag с равномерным распределением модификаторов на поверхности.

2. Установленные корреляции между составом, параметрами микроструктуры, фотоэлектрическими и газочувствительными характеристиками синтезированных материалов: модификация комплексами Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина позволяет сместить диапазон оптической чувствительности широкозонных полупроводниковых оксидов в видимую область спектра, что, в свою

очередь, приводит к увеличению воспроизводимого сенсорного сигнала при детектировании NO_2 и NO в условиях фотоактивации светом видимого диапазона; совместная модификация SnO_2 оксидом титана и наночастицами Au или Pt позволяет увеличить чувствительность к летучим органическим соединениям и снизить температуру, отвечающую максимальному сенсорному отклику при детектировании НСНО .

3. Установленные процессы, отвечающие за формирование сенсорного отклика синтезированных материалов, при детектировании оксидов азота (NO и NO_2) и летучих органических соединений на уровне соответствующих пороговых значений при комнатной температуре и в температурном диапазоне 25 – 200 °С, соответственно.

Личный вклад автора

В работе приведены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в период 2018 - 2022 гг. Вклад автора заключается в критическом анализе литературных данных, в выполнении синтеза всех образцов (за исключением комплексов Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина), исследовании состава, фотоэлектрических и газочувствительных свойств образцов физико-химическими методами, обработке и обобщении результатов. Синтез комплексов Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина и определение энергий молекулярных орбиталей ВЗМО и НСМО методом циклической вольтамперометрии проведены к.х.н. Токаревым С.Д. под руководством проф., д.х.н. Федоровой О.А. в лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН. Часть экспериментальных исследований выполнена при участии к.х.н. Платонова В. Б. (рентгеновская дифракция), к.х.н. Гаршева А.В., к.т.н. Абрамчука С.С. и к.ф.-м.н. Максимова С.В. (просвечивающая электронная микроскопия, центр коллективного пользования МГУ имени М.В.Ломоносова), к.х.н. Герасимова Е. Ю. (просвечивающая электронная микроскопия, ИК СО РАН, г. Новосибирск), к.х.н. Баранчикова А.Е. и к.х.н. Платонова В.Б. (сканирующая электронная микроскопия, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН), к.х.н. Шаталовой Т. Б. (термический анализ), к.х.н. Графова О.Ю. (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ИФХЭ РАН). Автор лично проводил обработку, анализ и интерпретацию полученных данных. Работа выполнена в рамках проектов РНФ № 19-19-00357 и РФФИ № 20-33-90083.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на 11 российских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов: XVII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы", (Звенигород, Россия, 2018 г.); 8th GOSPEL Workshop - Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides: Basic Understanding & Application Fields, (Ferrara, Италия, 2019); 5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference (EICC-5), (Москва, Россия, 2019); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2019", "Ломоносов – 2020", "Ломоносов – 2021", (МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, 2019-2021); VII Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2020 (ИМЕТ РАН, Москва, 2020); TCM/TOEO 2021 Conference, (Virtual meeting, Греция, 2021); XX Всероссийская конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью", (Красновидово, Россия, 2021); XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (ИОНХ РАН, Москва, 2022); PhD GOSPEL workshop - Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides: Basic Understanding and Application Fields (Virtual event, Германия, 2022).

Публикации по теме диссертации

По результатам исследований опубликовано 17 работ, в том числе 8 статей в международных научных журналах, индексируемых Web of Science и/или Scopus, и тезисы 9 докладов в сборниках тезисов конференций.

Объем и структура диссертации

Работа состоит из введения, основной части (обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения), заключения, списка использованной литературы. Работа изложена на 162 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц, 76 рисунков и 326 ссылок на литературные источники.

1. Обзор литературы

1.1. SnO₂ и In₂O₃ как материалы для полупроводниковых газовых сенсоров

Оксид олова (IV) со структурой касситерита (SnO₂) и оксид индия со структурой биксбиита (In₂O₃) являются широкозонными полупроводниками n-типа проводимости. Благодаря относительно высокой концентрации и подвижности носителей заряда, а также оптической прозрачности в видимом диапазоне спектра, эти оксиды применяются в различных областях науки и технологии, в том числе в качестве материалов для прозрачных проводящих электродов [1, 2], оптических электронных устройств [3, 4], солнечных ячеек [5-7] и в производстве литиевых аккумуляторов [8]. С другой стороны, SnO₂ и In₂O₃ являются идеальными кандидатами в качестве чувствительных материалов для газовых сенсоров резистивного типа в силу своих фундаментальных физических и химических свойств, таких как высокая химическая стабильность, наличие свободных электронов в зоне проводимости, поверхностных кислородных вакансий, а также активного хемосорбированного кислорода [9-11].

В последнее десятилетие наблюдается значительное увеличение числа научных публикаций (Рис.1), посвященных исследованиям сенсорных свойств в условиях фотоактивации, которые показали эффективность этого подхода при детектировании различных токсичных газов [12-14].

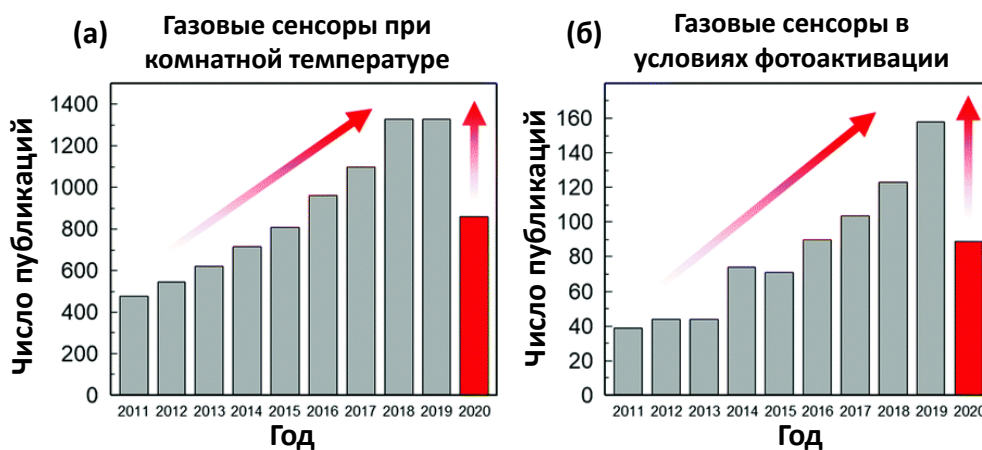


Рисунок 1. Статистика публикаций относительно газовых сенсоров, работающих (а) при низких температурах и (б) в условиях фотоактивации, с 2011 г. по июль 2020 г [15].

Исследование резистивных газовых сенсоров, функционирующих при фотоактивации, начались ещё в 1994 году. J. Sauro обнаружил, что ультрафиолетовое (УФ) освещение может улучшить чувствительность газового сенсора на основе SnO₂ при детектировании ацетона и трихлорэтилена за счёт увеличения концентрации

фотогенерированных носителей заряда и уменьшения высоты межзёренных барьеров [16]. В 2001 году E. Comini и др. показали, что освещение УФ-светом при комнатной температуре может улучшить сенсорные характеристики датчиков на основе тонких пленок SnO₂ при детектировании диоксида азота по сравнению с сенсорами, работающими в условиях термоактивации, вследствие сокращения времени релаксации и отсутствия отравления поверхности [17]. Вскоре после этого J.D. Prades и др. предложили теоретическую модель, описывающую конкурентную адсорбцию между молекулами O₂ и NO₂ в воздухе на одних и тех же адсорбционных центрах на поверхности SnO₂, которая была использована для количественного определения роли фотонов, попадающих на поверхность оксидов металлов при световой активации при комнатной температуре [18, 19]. Соответствующие результаты показали, что: (1) электронно-дырочные пары, индуцируемые межзонным переходом, играют важную роль в фотоактивируемой адсорбции и десорбции молекул газа; (2) молекулы NO₂ легче адсорбировались на поверхностных кислородных вакансиях оксидов металлов, чем молекулы O₂, что вскоре было подтверждено также и другим исследованием [20]; (3) поток фотонов, также как и концентрация газов, влияет на распределение двух типов молекул на поверхности.

Для In₂O₃ характерна специфическая чувствительность к газам-окислителям (O₃ или NO₂) в низкотемпературном диапазоне (T < 150°C) [21, 22], по сравнению с газами-восстановителями, такими как CO, NH₃, углеводороды [23]. Однако, низкие рабочие температуры приводят к длительному времени стабилизации и релаксации сигнала, и слабому сенсорному отклику. Эти недостатки частично могут быть преодолены путём замены термического нагрева фотоактивацией с использованием света УФ или видимого диапазона [24].

1.1.1. Фазовая диаграмма системы Sn – O и кристаллическая структура диоксида олова

Система Sn-O в температурном интервале до 1000°C характеризуется экспериментальной фазовой диаграммой (Рис. 2), установленной G.H. Moh [25]. Автор указывает на то, что оксид олова (II) SnO существует в стабильном состоянии в температурном интервале от 25 до 270°C и кристаллизуется в тетрагональной структуре. При повышении температуры SnO разлагается на Sn и SnO₂. Согласно диаграмме, Sn₃O₄, кристаллическая структура которого отвечает триклинной сингонии, является стабильным соединением в температурном интервале ниже 450°C. В этом соединении олово находится в смешанном валентном состоянии – Sn(II) и Sn(IV): Sn₃O_{4(s)} ↔ 2 SnO_(s) + SnO_{2(s)}. Оксид

олова (IV) SnO_2 с тетрагональной структурой является стабильным, начиная с комнатной температуры. Стоит отметить, что состав диоксида олова характеризуется отклонением от стехиометрического в широком интервале температур вследствие образования кислородных вакансий, поэтому чаще всего обозначается в виде $\text{SnO}_{2-\delta}$.

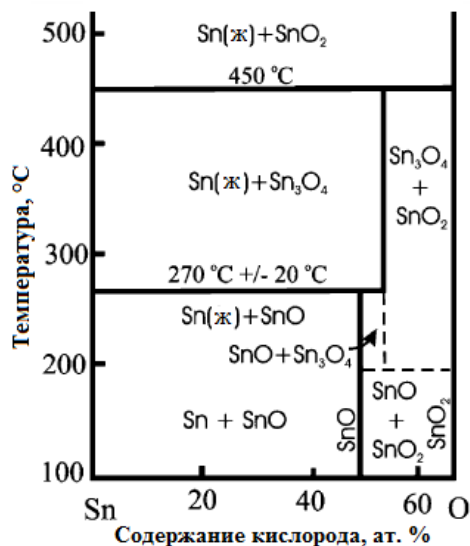


Рис.2. Фазовая диаграмма системы Sn-O в температурном интервале 100 - 500°C [25].

В таблице 1 представлены кристаллографические данные твердых фаз в системе Sn – O. Оксиды в этой таблице представлены как стехиометрические.

Таблица 1. Кристаллографические данные твердых фаз в системе Sn – O [26].

Фаза	Состав (O, ат.%)	Пространственная группа	Структурный тип	Лит. источник
α - Sn	0	$Fd\bar{3}m$	C (алмаз)	[27]
β - Sn	< 0,01	$I4_1/amd$	β - Sn	[27]
SnO	50	$P4/nmm$	PbO	[27]
Sn ₃ O ₄	57,1	P (не определена)	Sn ₃ O ₄	[28]
SnO ₂	66,7	$P4_2/mnm$	TiO ₂	[27]

В температурном диапазоне 1000 - 3000°C фазовая диаграмма, описывающая систему Sn – O, является теоретической. Эта диаграмма была разработана D.J. McPherson и M. Hanson [27] и представлена Т.В. Massalski [28] (рис. 3). На этой диаграмме можно

отметить, что SnO_2 конгруэнтно плавится при 2000°C . В интервале $1040 - 1700^\circ\text{C}$ наблюдается большая область смешивания жидких фаз 1 и 2.

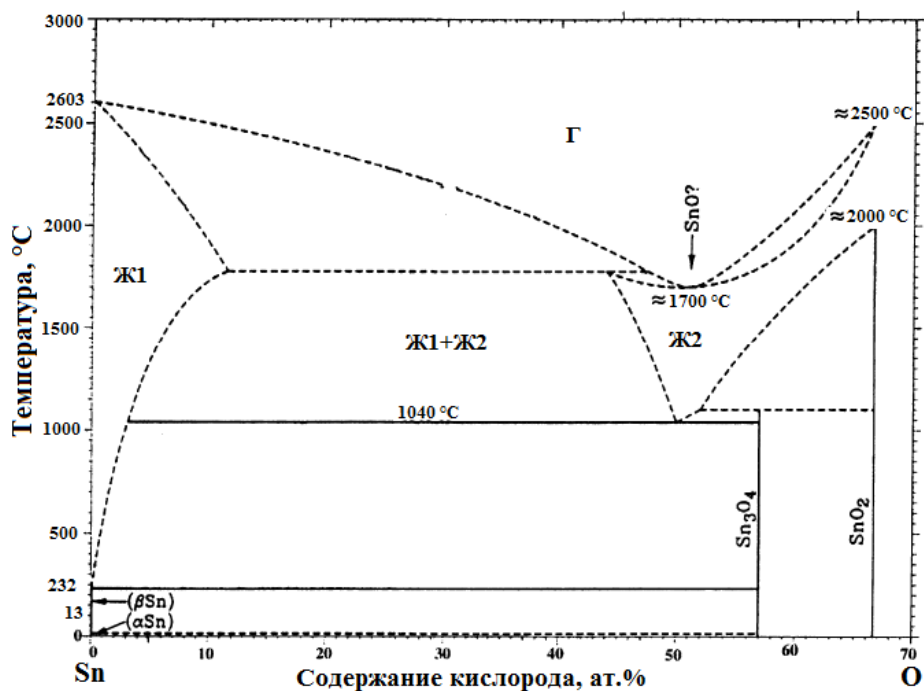


Рис.3. Фазовая диаграмма системы Sn-O в температурном интервале $0 - 3000^\circ\text{C}$ [27].

SnO_2 имеет несколько полиморфных модификаций со структурными типами рутила ($P4_2/mnm$), CaCl_2 ($Pnmm$), $\alpha\text{-PbO}_2$ ($Pbcn$), пирита ($Pa\bar{3}$), ZrO_2 ($Pbca$) с орторомбической фазой I, флюорита ($Fm\bar{3}m$), котуннита ($Pnam$) с орторомбической фазой II [28-32]. Все эти модификации могут быть получены тогда, когда наиболее распространенная и стабильная фаза рутила подвергается высокому механическому давлению. Наиболее важной формой SnO_2 природного происхождения является минерал касситерит с тетрагональной структурой рутила, пространственной группой $P4_2/mnm$ (№136) и симметрией D_{4h}^{14} [33].

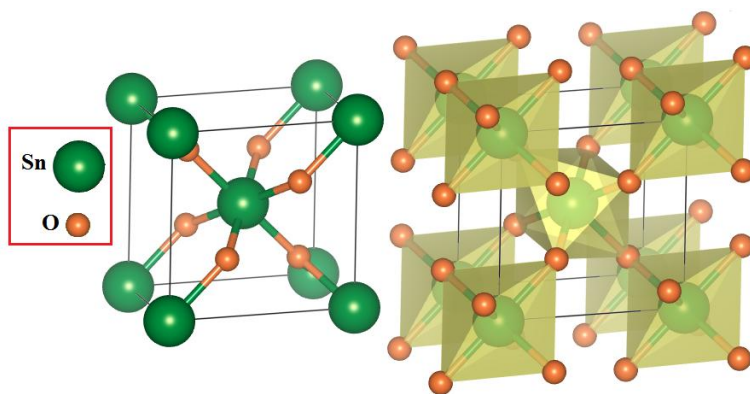


Рис.4. Элементарная ячейка SnO_2 со структурой касситерита.

Для стехиометрического диоксида олова со структурой касситерита элементарная ячейка с постоянными решетки $a = b = 4.7374(1) \text{ \AA}$ и $c = 3.1864(1) \text{ \AA}$ содержит два атома олова и четыре атома кислорода со степенями окисления (+4) и (-2), соответственно [34]. Шесть атомов кислорода находятся в узлах правильного октаэдра, внутри которого расположен атом олова, а каждый атом кислорода окружен тремя атомами олова в плоскости (рис.4).

1.1.2. Фазовая диаграмма системы In - O и кристаллическая структура оксида индия

Фазовая диаграмма системы In-O включает одно стехиометрическое соединение - In_2O_3 , соединения In_2O и InO являются метастабильными фазами [35]. В диапазоне температур 650 – 820°C было проведено исследование растворимости кислорода в жидком индии К. Fitzner и Y.A. Chang [36], а температура точки плавления In_2O_3 была оценена О. Кнаске и др. [37]. С использованием этой информации была проведена термодинамическая оценка системы In-O [38, 39] (рис.5).

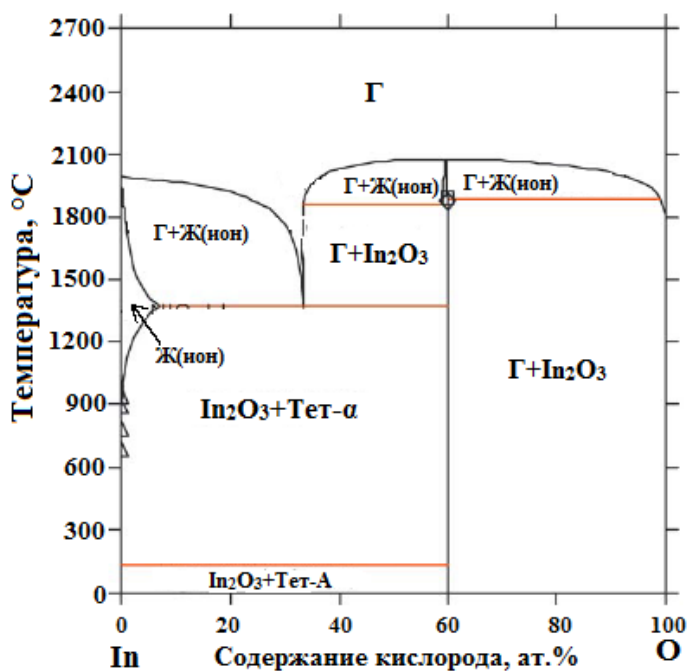


Рис.5. Фазовая диаграмма системы In-O [38].

Наиболее термодинамически стабильной формой In_2O_3 является кубическая фаза со структурой биксбиит (пространственная группа $Ia\bar{3}$, симметрия T_h^7 , № 206) [40, 41]. Существуют и другие полиморфные модификации, например, ромбоэдрическая со структурой корунда (пространственная группа $R\bar{3}c$, №167), синтезированная под высоким давлением 5-57 ГПа и при высоких температурах 800-1250°C. Однако такие

метастабильные структуры при нормальных условиях переходят в структурный тип биксбиита [42, 43]. Поэтому можно утверждать, что при типичных условиях работы полупроводниковых газовых сенсоров In_2O_3 существует только в структурном типе биксбиита, что согласуется с результатами, полученными при исследовании методом рентгеновской дифракции [44]. При отжиге выше температуры 250°C In_2O_3 формирует кристаллическую кубическую структуру, при меньших значениях температуры отжига соединение является аморфным.

Элементарная ячейка биксбиита - кубическая объемно-центрированная с постоянной решетки 10.117 \AA . Элементарная ячейка состоит из 40 атомов, но обычно используется кубическая элементарная ячейка, включающая 80 атомов – 32 атома индия и 48 атомов кислорода (рис. 6 (а)). Атомы индия расположены в двух неэквивалентных позициях – d (24 атома) и b (8 атомов) (эти позиции на рисунке 6 (а) окружены зеленым и коричневым многогранниками, соответственно). Для обоих типов атомов индия координационное число равно 6, а для атомов кислорода равно 4. В положении d атом индия окружен шестью атомами кислорода, образующих тригональную антипризму, а в положении b – образующих октаэдр. Вдоль направления (001) кристалл можно представить как набор из трех разных слоев: смешанный слой, состоящий из атомов In-b и In-d (M-слой), слой, содержащий только атомы In-d (D-слой), и кислородный слой [45].

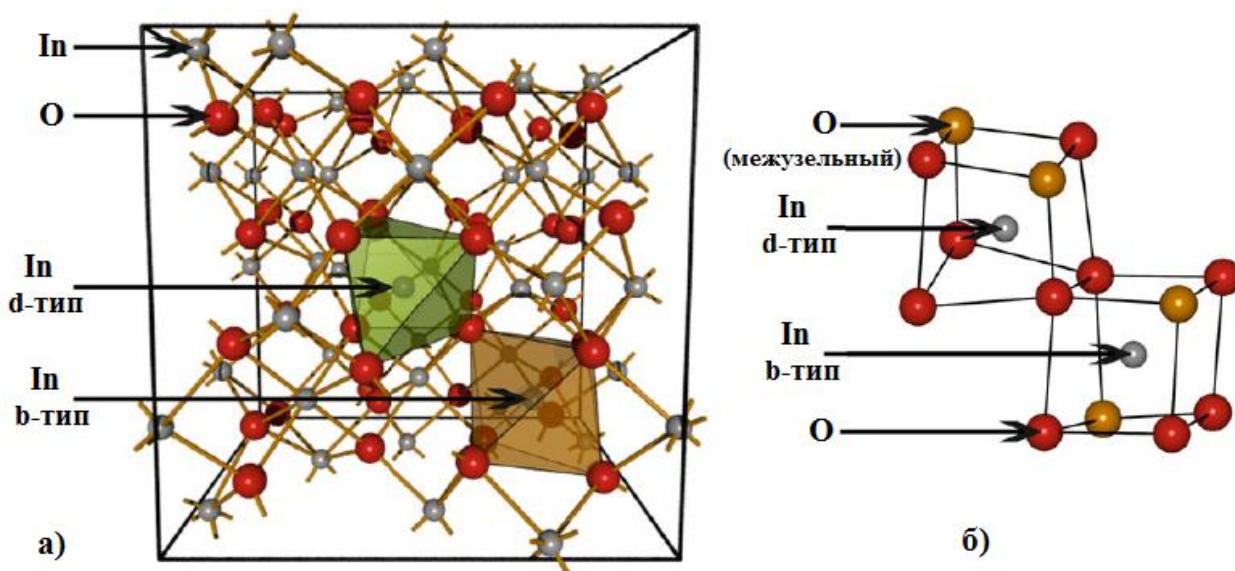


Рис.6. Элементарная ячейка In_2O_3 (а) и иллюстрация двух неэквивалентных позиций индия в кристаллической решетке (б) [46].

В кристаллической структуре также встречаются дефекты – атомы кислорода, находящиеся в междоузельных позициях. В d положении они находятся на лицевой диагонали куба, а в b положении - в объемной диагонали куба (рис. 6 (б)).

1.1.3. Зонная структура и точечные дефекты оксидов олова и индия

Электронная структура SnO_2 и In_2O_3 даёт представление об электронных свойствах, влияющих на физико-химические характеристики и возможное применение этих оксидов в различных областях. Для обоих оксидов дно зоны проводимости (ЗП) преимущественно образовано Sn-5s и In-5s орбиталями, а вершина валентной зоны (ВЗ) в основном образована разрыхляющими O-2p орбиталями, тогда как нижняя часть ВЗ образована в результате перекрывания O-2s и M-d (M = металл) орбиталей.

Валентную зону SnO_2 можно разделить на три различные энергетические области. Максимум валентной зоны (от 0 до -2 эВ) имеет доминирующий характер O-2p состояний. Центральная область (от -2 до -5 эВ) является результатом гибридизации Sn-5p и O-2p орбиталей, а в нижней части ВЗ (от -5 до -9 эВ) состояния Sn-5s имеют большую долю гибридизации с состояниями O-2p, чем с состояниями Sn-5p [47]. Зона проводимости имеет лишь небольшой вклад O-2p орбиталей, её дно (от 3.6 до 8 эВ) имеет доминирующий характер Sn-5s состояний, а по мере увеличения энергии (от 8 до 12) эВ - доминирующий характер приобретают Sn 5p-состояния (Рис.7).

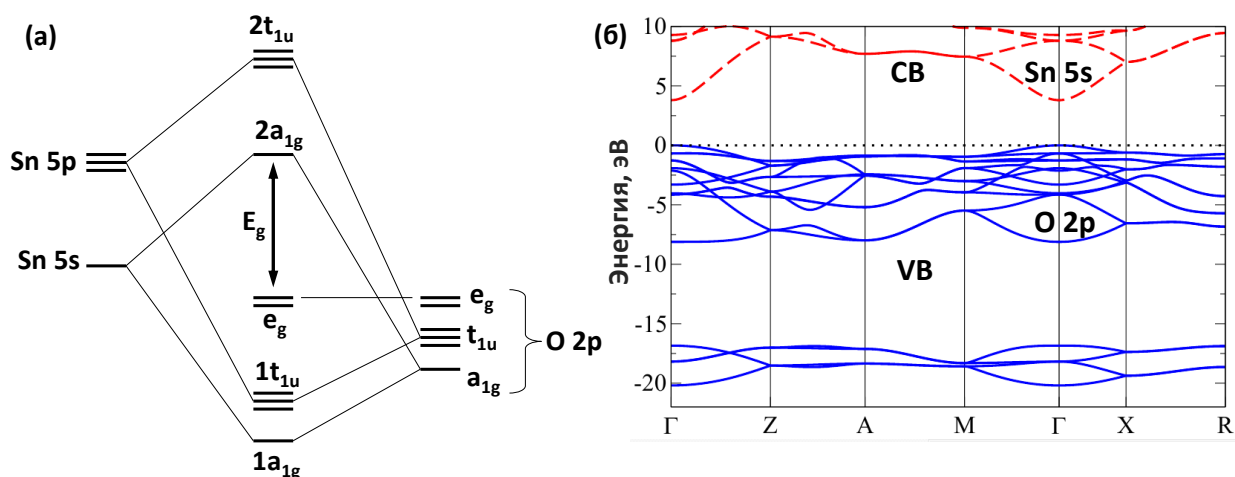


Рис.7. Диаграмма молекулярных орбиталей (а) и рассчитанная методом DFT зонная структура SnO_2 [48].

В случае In_2O_3 заполненные 4d-орбитали индия расположены почти на 10 эВ ниже, чем потолок ВЗ, и могут взаимодействовать с O-2s орбиталями (Рис.8). В структуре

оксида олова Sn-4d орбитали расположены даже ниже, чем уровни O-2s орбиталей, и не могут оказать влияние на положение края ВЗ. Следствием такого расположения O-2p и Sn-4d или In-4d орбиталей по энергии является плоская и локализованная ВЗ, что приводит к большой эффективной массе дырки и, следовательно, к низкой подвижности дырок и высоким значениям потенциала ионизации. С другой стороны, перекрывание s-орбиталей катионов, у которых относительно большой размер, приводит к сильной дисперсии и делокализованности зоны проводимости. Поэтому дно ЗП опускается до относительно низких значений энергий по сравнению с другими ковалентными полупроводниками или оксидами с ЗП, образованной d-орбиталями металлов. Это приводит к уменьшению значения эффективной массы электрона, что способствует увеличению подвижности электронов и увеличению сродства к электрону этих оксидов (Таблица 2).

Таблица 2. Электрофизические данные SnO₂ и In₂O₃ [49, 50].

Полупроводник	Структурный тип	Ширина запрещённой зоны, [эВ]	Эффективная масса электрона, [m _e]	Эффективная масса дырки, [m _e]	Концентрация электронов, [см ⁻³]	Подвижность электронов, [см ² /(В*с)]	Электропроводность, [См/см]
SnO ₂	Рутил	3.6	0.26-0.35	1.6	10 ¹⁵ -10 ¹⁸	150-260	> 10 ³
In ₂ O ₃	Биксбиит	2.9	0.2-0.3	2.87	10 ¹⁷ -10 ¹⁹	100-270	> 10 ⁴

Величина запрещённой зоны является предметом бурных обсуждений, теоретически и экспериментально полученные результаты разнятся [45]. Вершина ВЗ и дно ЗП расположены в точке Г зоны Бриллюэна, что делает SnO₂ и In₂O₃ прямозонными полупроводниками. В случае In₂O₃ ВЗ в точке Г является трижды вырожденной и возникает в результате гибридизации O-2p и In-4d (Г₄, симметрия T_g) орбиталей, в то время как ЗП представляет собой комбинацию орбиталей In-5s и O-2s. (Г₁, A_g-симметрия). Поскольку кристаллическая структура In₂O₃ содержит центр инверсии, а оператор электрического диполя является нечетным, то прямые оптические переходы разрешены только между двумя состояниями противоположной четности. Эти ограничения по симметрии приводят к исчезновению прямого оптического перехода из ВЗ в ЗП. [51, 52]. Согласно исследованиям фотоэмиссии с угловым разрешением (ARPES), проведенным С. Janowitz и др. [53], разрешенные переходы начинаются с уровней, расположенных на 0.8 эВ ниже максимума ВЗ, и энергия этого перехода составляет 3.7 эВ.

Экспериментально полученное значение ширины запрещённой зоны для In_2O_3 составляет 2.9 эВ [51, 53-56], а для SnO_2 – 3.6 эВ [57, 58].

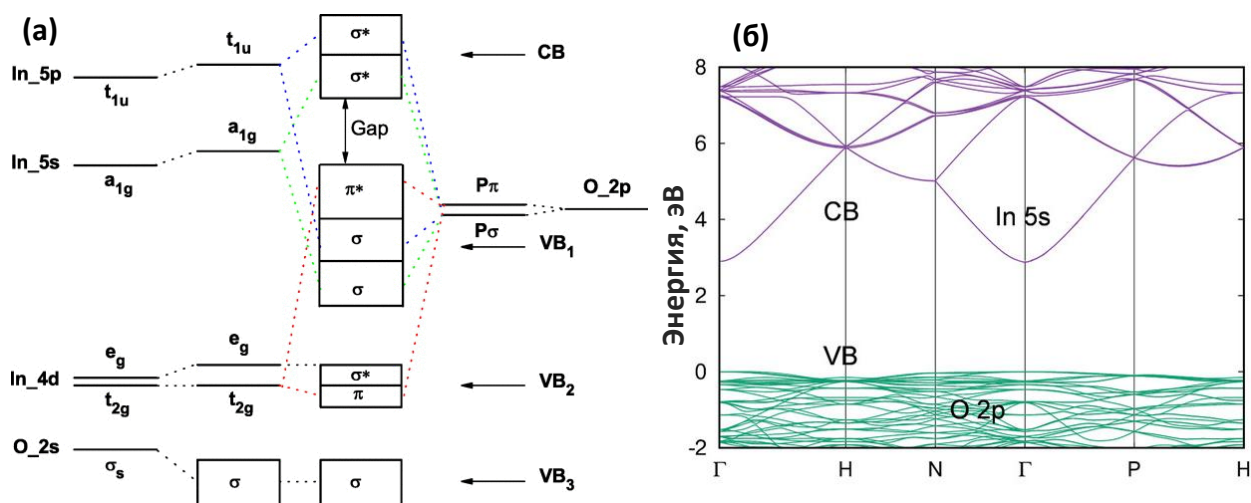


Рис.8. Диаграмма молекулярных орбиталей (а) и рассчитанная методом DFT зонная структура In_2O_3 [49, 59].

Недопированные SnO_2 и In_2O_3 со стехиометрическим составом являются фактически диэлектриками, но при нормальных условиях наблюдается отклонение состава от стехиометрического с недостатком по кислороду. Такое отклонение связано с наличием междоузельных атомов олова (Sn_i) или индия (In_i) и кислородных вакансий V_O . Эти дефекты ответственны за то, что оксиды олова и индия обладают свойствами полупроводников n-типа проводимости. Основной причиной возникновения таких дефектов в структуре является низкая энергия их образования [60]. Так как настоящая работа посвящена композитным материалам, в которых в качестве матрицы были использованы недопированные SnO_2 и In_2O_3 , то в данном разделе будут рассматриваться только собственные дефекты, образующиеся в этих оксидах.

В работе [61] подробно исследована энергия образования различных дефектов в SnO_2 и In_2O_3 с использованием моделей потенциалов межатомных взаимодействий. При вычислениях было использовано предположение о том, что максимум валентной зоны может быть представлен дыркой, локализованной на анионе ($\text{O}_\text{O}^\bullet$), а минимум зоны проводимости может быть представлен электроном на катионе (Sn'_{Sn} или In'_{In}), а разница в энергии между ними даёт ширину запрещённой зоны. В частности, был предложен механизм ионного разупорядочения в объёме и образования дефектов по Френкелю и Шоттки. Рассчитанные значения соответствующих энергий образования дефектов в

сравнении с другими теоретическими работами приведены в таблице 3, а квазихимические реакции на примере SnO₂ представлены в уравнениях (1) – (4).

Таблица 3. Энергия образования точечных дефектов в кристаллической структуре SnO₂ и In₂O₃ [61].

Тип дефекта	Энергия образования дефекта, эВ				
	SnO ₂			In ₂ O ₃	
	[61]	[62]	[63]	[61]	[64]
Френкель (анион)	6.33	5.54	7.99	3.67	3.19
Френкель (катион)	9.26	9.63		7.0	6.85
Шоттки	7.92	5.19	11.32	6.16	4.44
анти- Шоттки	6.69	8.61		3.83	4.87

$$E_{\text{Френкель(анион)}} = E[O_i'] + E[V_o^{\bullet\bullet}] \quad (1)$$

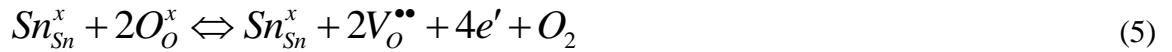
$$E_{\text{Френкель(катион)}} = E[V_{Sn}'''''] + E[Sn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}] \quad (2)$$

$$E_{\text{Шоттки}} = E[V_{Sn}'''''] + 2E[V_o^{\bullet\bullet}] + E[SnO_2] \quad (3)$$

$$E_{\text{анти-Шоттки}} = E[Sn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}] + 2E[O_i'] - E[SnO_2] \quad (4)$$

По результатам расчётов можно заметить, что энергии образования дефектов разнятся для SnO₂ и In₂O₃, но в целом тенденция сохраняется. Таким образом, основным типом дефектов, приводящих к разупорядочению в структуре этих оксидов, является анионная пара дефектов по Френкелю, а энергии образования дефектов в SnO₂ выше, чем у In₂O₃, что указывает на более низкий уровень концентрации термически генерируемых дефектов.

Результаты экспериментальных исследований по измерению зависимости проводимости SnO₂ от парциального давления кислорода показали, что основным типом дефектов, приводящих к отклонению состава от стехиометрического, являются кислородные вакансии [65]. Это равновесие в рамках квазихимической реакции может быть записано в следующем виде:



Для изучения природы образующихся дефектов на поверхности диоксида олова было проведено исследование SnO₂ методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) после его взаимодействия с СО в атмосфере аргона [47, 66]. Полученные результаты показали наличие полосы с g-фактором равным 1.89, который связан с однократно-ионизованными вакансиями кислорода V_O^\bullet . Эта полоса проявляется при взаимодействии СО с поверхностным кислородом с образованием СО₂ и нейтральной вакансии кислорода, которая подвергается ионизации, а электрон переносится в зону проводимости Sn 5s [67].



Было сделано предположение, что V_O^\bullet переносит электроны на ионы олова с образованием $[V_O^{\bullet\bullet}]$ посредством реакции (8):



Зависимость энергии образования точечных дефектов от энергии Ферми E_F в структуре SnO₂ в обеднённых кислородом условиях показана на рис.9 [60]. Нулевое значение E_F соответствует краю ВЗ. Заполненные символы обозначают положение донорного (сплошная линия) или акцепторного (пунктирная линия) уровня.

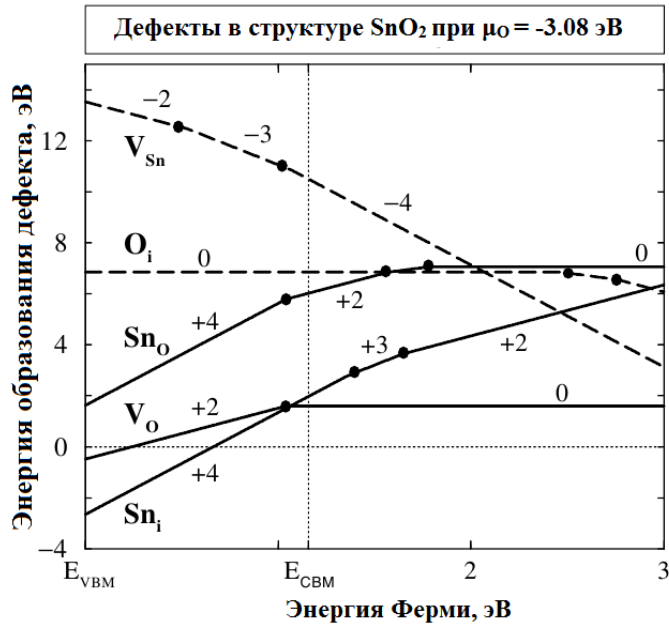


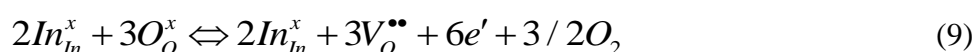
Рис.9. Энергии образования точечных дефектов в структуре SnO₂.

В случае если E_F находится вблизи края ВЗ, дефекты Sn_i и V_O могут образоваться спонтанно, т.к. энергии образования Sn_i^{4+} и V_O^{2+} являются отрицательными, что приведет к отклонению состава от стехиометрического. С другой стороны, когда E_F находится посередине запрещенной зоны, энергия образования Sn_i^{4+} остаётся отрицательной, а V_O^{2+} становится положительной, в этом случае дефект Sn_i может образоваться в больших количествах. Самый низкий уровень перехода дефектов у Sn_i находится в ЗП, поэтому он полностью ионизируется, а также может формировать неглубокие донорные уровни из-за слабой связи внешних электронов в атоме олова. У кислородной вакансии V_O , наоборот, донорный уровень лежит ниже края ЗП, поэтому он ионизируется только тогда, когда E_F находится ниже этого уровня. По мере приближения E_F к ЗП, энергия образования акцепторных дефектов, таких, как O_i и V_{Sn} , уменьшается. Высокая энергия образования V_{Sn} обусловлена большим электростатическим отталкиванием между анионами кислорода, находящимися в вершинах октаэдра, в центре которого располагается Sn. В силу высокой энергии образования дефекта Sn_O , он не способствует отклонению состава диоксида олова от стехиометрического.

Таким образом, кислородные вакансии (V_O) и междоузельные атомы олова (Sn_i) являются доминирующими типами точечных дефектов в структуре SnO₂, определяющими

отклонение его состава от стехиометрического. Такие дефекты могут образовать неглубокие донорные уровни, обеспечивающие проводимость *n*-типа в нелегированном SnO₂. Электроны, высвобождаемые из донорных дефектов Sn_i и V_O , с одной стороны, не могут быть скомпенсированы акцепторными дефектами (V_{Sn} и O_i), так как у последних большая энергия образования, а с другой стороны, не могут совершать прямые оптические переходы в видимом диапазоне спектра из-за большого значения ширины запрещенной зоны. Это позволяет диоксиду олова быть прозрачным в видимом диапазоне спектра и в то же время иметь большую концентрацию носителей заряда.

Для In₂O₃ основные типы дефектов также были экспериментально определены по измерениям электропроводности в зависимости от температуры и парциального давления кислорода [68-70]. Соответствующее равновесие реакции может быть приведено в следующем виде:



В работе [71] авторы провели исследование различных возможных конфигураций точечных дефектов в структуре In₂O₃ с помощью вычислений в рамках формализма псевдопотенциала плоской волны теории функционала плотности. На рисунке 10 приведены зависимости энергии образования точечных дефектов от энергии Ферми E_F в структуре In₂O₃ для двух разных условий – обеднённой (а) и обогащённой (б) кислородом среды, а также энергии перехода дефектов (в). Символы (кружки), расположенные ниже и выше уровней перехода, обозначают заселенность соответствующего дефектного уровня относительно энергии Ферми. Электроны занимают дефектное донорное состояние, тогда как акцепторные уровни заселены дырками. Энергии перехода для доноров сдвигаются вверх, следуя за зоной проводимости, а акцепторные уровни смещаются вниз, при этом сдвиги акцепторных уровней меньше по сравнению со сдвигами, характерными для донорных уровней.

Область белого цвета представляет собой расчетную ширину запрещенной зоны, равную 1.81 эВ (на рис.10в она обозначена пунктирной линией в серой области), а область серого цвета – её экспериментальное значение, равное 2.8 эВ. Край валентной зоны находится при $E_F = 0$.

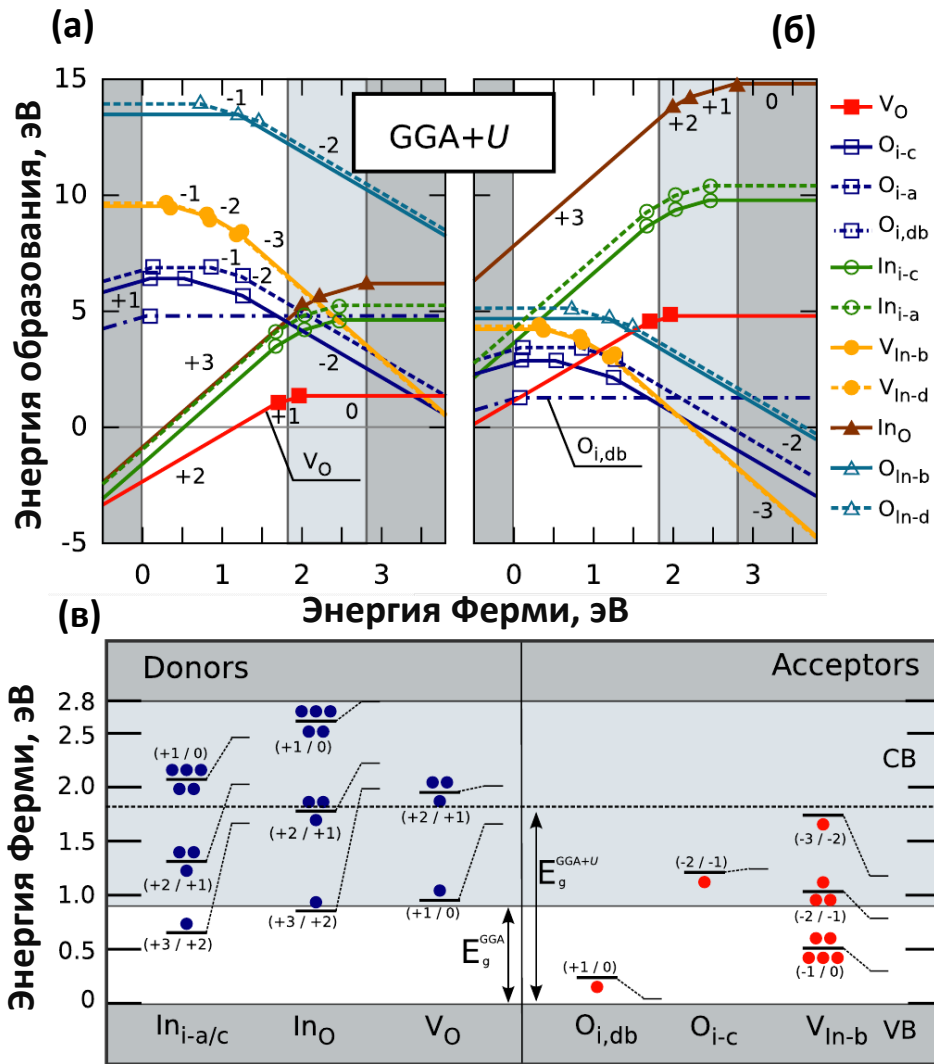


Рис.10. Энергия образования точечных дефектов в структуре In_2O_3 в условиях а) обеднённой кислородом среды и б) обогащённой кислородом среды; в) энергии перехода дефектов [71].

В обеднённой кислородом среде кислородные вакансии V_O являются донорными дефектами с наименьшей энергией образования и имеют относительно малую энергию перехода вблизи края зоны проводимости. Кроме того, междуузельные атомы индия In_{i-c} и In_{i-a} , а также атомы кислорода в узлах индия O_{In-b} и O_{In-d} могут дополнительно обеспечить переход электронов в зону проводимости, однако энергия их образования высока. Акцепторные дефекты, такие как междуузельные атомы кислорода O_{i-c} и вакансии атомов индия V_{In-b} и V_{In-d} обладают высокими энергиями образования, так что носители заряда в зоне проводимости остаются некомпенсированными. В обогащённой

кислородом среде в диапазоне расчетной запрещенной зоны нейтральные междоузельные атомы кислорода O_{db} имеют наименьшую энергию образования.

Таким образом, собственные донорные дефекты в структуре In_2O_3 обеспечивают высокую проводимость *n*-типа оксида индия без дополнительного легирования. При этом кислородные вакансии представляются более вероятными преобладающими дефектами, чем междоузельные атомы индия, из-за более низкой энергии их образования. В работе [72] было показано, что нанокристаллический In_2O_3 , полученный при низкой температуре отжига, является высокодефектным. При этом основные дефекты – вакансии кислорода играют роль рекомбинационных центров фотоэлектронов, тем самым препятствуют их переходу в зону проводимости. В результате сильно снижается фототок материалов на основе широкозонных оксидов металлов, используемых в фотовольтаике.

1.2. Фотоактивация и фотопроводимость широкозонных полупроводниковых оксидов

В отличие от равновесных носителей заряда, возникающих в полупроводниках в результате тепловой генерации, при инжекции либо при облучении квантом света, энергия которого равна или превышает ширину запрещенной зоны ($h\nu \geq E_g$), происходит генерация неравновесных носителей заряда. На рис.11 этот процесс обозначен как (1). Для таких носителей заряда не соблюдается условие электронейтральности.

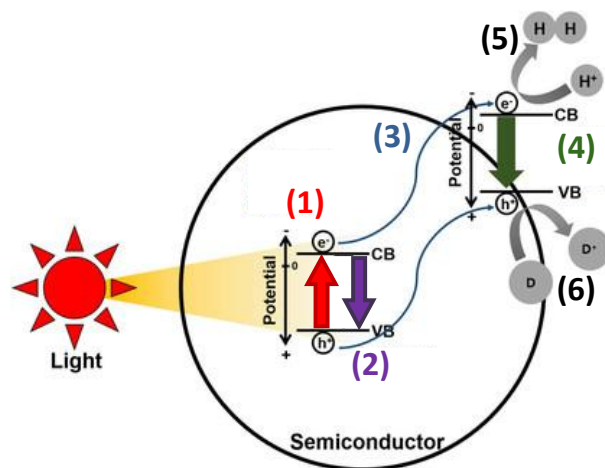


Рис.11. Схематическая иллюстрация образования фотогенерированных носителей заряда в полупроводнике и основные пути их рекомбинации [73].

Фотогенерированные электронно-дырочные пары склонны к объемной рекомбинации внутри полупроводникового домена (2) или могут мигрировать к поверхности (3) путём диффузии. В результате они дополнительно могут подвергнуться

поверхностной электронно-дырочной рекомбинации (4) или вступить в окислительно-восстановительные реакции с адсорбированными молекулами (5 и 6). В таких случаях рекомбинация протекает с излучением фотона, однако в результате захвата электронов и дырок структурными дефектами возникает безызлучательная рекомбинация. С помощью время-разрешённой лазерной спектроскопии было установлено, что значительное количество электронно-дырочных пар рекомбинирует в течение первых 30 пс после облучения, хотя время жизни сильно зависит и от других факторов [74].

Рекомбинация носителей заряда может ограничивать перенос электронов и дырок на поверхность/границу полупроводника и их участие в поверхностных реакциях из-за малого времени жизни фотогенерированных электронно-дырочных пар. Рекомбинация носителей заряда обычно происходит на два-три порядка быстрее, чем время их миграции до поверхности. Следовательно, для эффективного протекания реакций на поверхности под действием света необходимо выполнение следующих условий: (а) электронно-дырочные пары должны быть эффективно разделены в пространстве; (б) время миграции носителей заряда до поверхности/интерфейса должно быть коротким, чтобы ограничить рекомбинацию; (в) полупроводник должен быть фотоактивирован под действием определённой энергии квантов падающего света [74, 75]. Перечисленные характеристики, в основном, зависят от свойств полупроводника - размера и формы кристаллических зёрен, структуры энергетических зон, плотности свободных носителей заряда, наличия объёмных и поверхностных дефектов. Например, фотогенерация электронно-дырочных пар в полупроводнике зависит от ширины его запрещённой зоны и поглощённой энергии фотона и может проявляться как в ультрафиолетовом (УФ), так и в видимом или инфракрасном (ИК) диапазоне длин волн (рис. 12). Видимый и инфракрасный свет лучше подходят для активации полупроводников с узкой шириной запрещённой зоны, тогда как УФ свет обеспечивает необходимую энергию фотонов для активации полупроводников, как с широкой, так и с узкой запрещённой зоной.

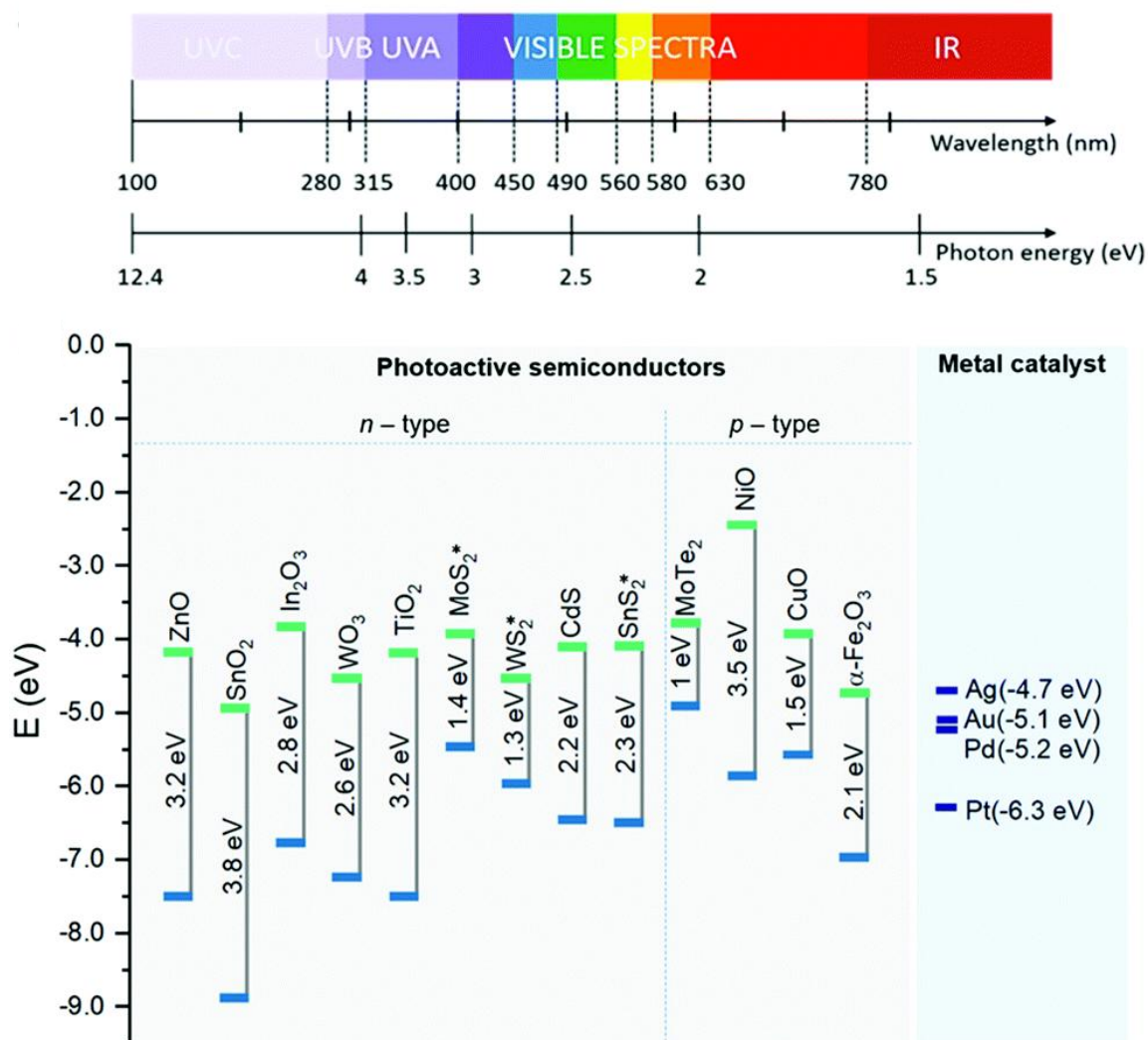


Рис.12. Ширина запрещенной зоны и положение краёв ВЗ и ЗП относительно уровня вакуума наиболее распространенных фотоактивируемых полупроводников, используемых для детектирования NO₂. Зеленая и синяя линии обозначают нижний край ЗП и верхний край ВЗ, соответственно [75].

Полупроводники с кристаллическими зёрнами нанометрового размера имеют большую ширину запрещённой зоны, которая позволяет эффективно разделить электронно-дырочные пары в пространстве. С другой стороны наноразмерный домен полупроводникового материала может сократить длину пути и, следовательно, время, необходимое для диффузии носителей заряда к поверхности. Спектр излучения источника света (диапазон и энергия фотонов) и его удельная мощность [Вт/см²] также оказывают существенное влияние на фотоактивацию полупроводников. Фотоны, энергия которых намного превышает ширину запрещенной зоны, могут привести к снижению фотоактивности материала, в том числе и фотоактивированных газочувствительных свойств, из-за фонованого рассеяния. Таким образом, возбуждение светом с энергией

квантов, близкой по величине к ширине запрещенной зоны полупроводника, предпочтительнее, так как оно обеспечивает максимальную фотохимическую активность его поверхности [76].

Для понимания того, какая часть из фотовозбуждённых носителей заряда будет влиять на транспортные свойства полупроводника, можно воспользоваться понятием «фотопроводимость». Фотопроводимость определяется как изменение (увеличение или уменьшение) проводимости под воздействием оптического излучения (инфракрасного, видимого или ультрафиолетового). При облучении полупроводника светом электропроводность увеличивается на величину $\Delta\sigma$ из-за возрастания плотности носителей заряда.

$$\Delta\sigma = e(\Delta n \cdot \mu_n + \Delta p \cdot \mu_p) \quad (10)$$

где Δn и Δp - концентрация неравновесных электронов и дырок, а μ_n и μ_p - подвижность электронов и дырок (подвижность неравновесных и равновесных носителей практически не отличаются друг от друга). При низком уровне фотовозбуждения концентрация неравновесных носителей меньше равновесных ($\Delta n \ll n$, $\Delta p \ll p$). Концентрация фотовозбуждённых носителей зависит от их времени жизни в соответствии со следующим выражением:

$$\Delta n = f \cdot \tau_n; \Delta p = f \cdot \tau_p \quad (11)$$

где f - число фотогенерированных электронно-дырочных пар за единицу времени в единицу объёма. Параметр f в свою очередь зависит от интенсивности излучения $\Phi(\lambda)$ и коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$. Принимая во внимание закон Бугера-Ламберта-Бэра (уравнение 12), конечное выражение фотопроводимости может быть записано в виде уравнения 13 [77, 78]:

$$\Phi(x) = \Phi_0(1 - R)\exp(-\alpha x) \quad (12)$$

$$\Delta\sigma = e\beta\alpha\Phi(1 - R)(1 - e^{-\alpha x})(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p) \quad (13)$$

где β - число электронно-дырочных пар, генерируемых каждым фотоном, R - коэффициент диффузного отражения полупроводника, x - глубина проникновения света.

При энергии фотона $h\nu > E_g$ существует область высокого поглощения, где свет в основном поглощается и частично рассеивается на поверхности. Следовательно, фотопроводимость $\Delta\sigma$ определяется временем жизни носителей заряда на поверхности. При облучении светом с энергией квантов близкой к ширине запрещенной зоны ($h\nu \approx E_g$), вероятность переноса электронов из ВЗ в ЗП обычно на несколько порядков больше, чем другие виды электронных переходов (3 на рис.13). В этом случае фотопроводимость определяется временем жизни объемных носителей с максимумом при $\alpha = 1/d$, где d — толщина образца. При $h\nu < E_g$ свет может возбуждать переходы на дефектных уровнях (1-донорный и 2-акцепторный на рис.13), а объемное время жизни по-прежнему определяет фотопроводимость [77, 79].

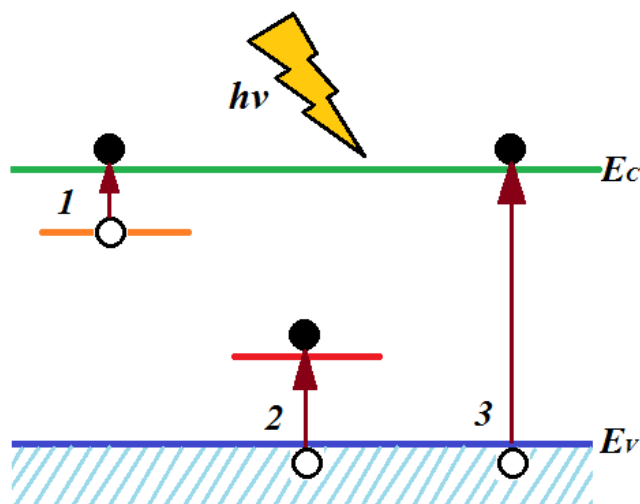


Рис.13. Образование избыточных носителей заряда при воздействии света.

Таким образом, благодаря комбинации поверхностной чувствительности к составу газовой фазы, оптическим и электрофизическим свойствам широкозонные полупроводниковые оксиды металлов (SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , WO_3 , TiO_2) с размером частиц нанометровом диапазоне будут идеальными кандидатами в качестве материалов для чувствительных элементов газовых сенсоров, работающих в условиях фотоактивации излучением УФ-диапазона.

1.3. Формирование сенсорного отклика полупроводниковых оксидов

Концепция работы газовых сенсоров резистивного типа на основе широкозонных полупроводниковых оксидов металлов основана на изменении электропроводности (сопротивления) чувствительного слоя при взаимодействии с газами-аналитами. Чувствительный слой выполняет две основные функции: рецептора и преобразователя.

Функция рецептора осуществляется за счёт непосредственного взаимодействия молекул газов, выступающих в качестве донора или акцептора носителей заряда, с активными центрами на поверхности полупроводника. Далее информация о протекающей реакции на поверхности раздела «твёрдое-газ» преобразуется в электрический сигнал за счет изменения концентрации и подвижности носителей заряда (рисунок 14) [80]. Сенсорный отклик возникает в результате ионсорбции и переноса свободных носителей заряда из чувствительного слоя к адсорбированным частицам или наоборот. Присутствие предварительно адсорбированных частиц существенно влияет на процесс адсорбции и, в конечном счёте, на величину получаемого отклика.

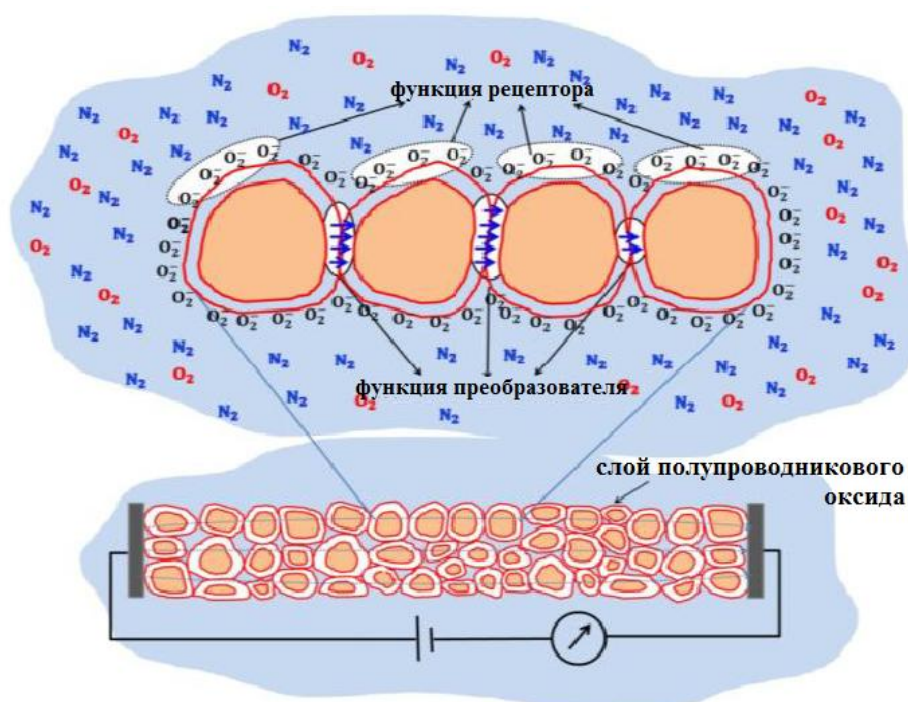
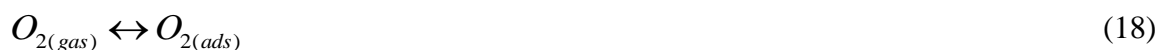


Рис.14. Поверхность полупроводникового оксида [81].

Как правило, на практике газовые сенсоры эксплуатируются в условиях, когда в атмосфере присутствуют различные фоновые газы (O_2 , N_2 , CO_2), а влажность изменяется в зависимости от времени суток и сезона. Однако не все компоненты атмосферы влияют на изменение электропроводности. В атмосфере воздуха молекулы кислорода могут адсорбироваться на поверхности полупроводникового оксида с образованием O_2^- , O^- и O^{2-} ионов путем захвата электронов из зоны проводимости [82]. Эти ионсорбаты кислорода играют ключевую роль при взаимодействии с газами-восстановителями. Авторами работы [83] было обнаружено, что в зависимости от рабочей температуры на поверхности полупроводникового оксида может преобладать та или иная форма

хемосорбированного кислорода: при $T < 150^\circ \text{C}$ преобладающей формой являются O_2^- , при $150 < T < 300^\circ \text{C}$ – атомарные ионы O^- и при $T > 300^\circ \text{C}$ – ионы O^{2-} .

Процесс адсорбции кислорода на поверхности полупроводников можно представить следующими уравнениями [83]:



В результате хемосорбции молекул кислорода на поверхности полупроводниковых оксидов n -типа проводимости возникает так называемый обедненный слой – приповерхностная область, в которой концентрация электронов меньше по сравнению с соответствующей величиной в объёме полупроводника вследствие их захвата кислородом. Это приводит к смещению энергетических зон и образованию потенциального барьера Шоттки на границах кристаллических зёрен полупроводника, следствием чего является возрастание сопротивления. Результаты изменений на зонной диаграмме представляются в виде изгиба зон (рис. 15). Дебаевская длина экранирования в конкретном материале L_D [84] и высота потенциального барьера Шоттки V_s [85] характеризуют протяжённость обеднённого слоя L :

$$L = L_D \frac{qV_s}{k_B T}, \quad (23)$$

где q – заряд электрона, k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура.

Дебаевская длина экранирования в материале определяется следующим уравнением:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_B T}{q^2 n_b}}, \quad (24)$$

где n_b – концентрация носителей заряда в объеме кристалла, ε – диэлектрическая проницаемость материала. Величина поверхностного барьера, в свою очередь, определяется зарядом поверхности Q_s^2 :

$$V_s = \frac{Q_s^2}{2 \cdot \varepsilon_0 q n_b} \quad (25)$$

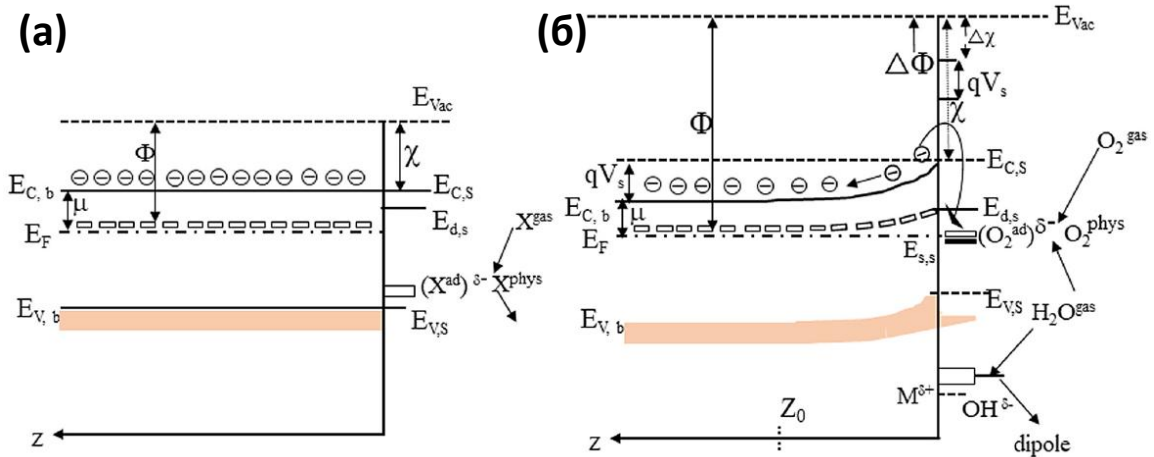


Рис.15. Схема энергетических зон полупроводника n-типа вблизи поверхности в случае (а) плоских зон и (б) изгиба зон вследствие адсорбции кислорода [86, 87].

Из рисунка 15 можно заметить, что в идеальном случае отсутствия адсорбатов энергетические зоны имеют плоский вид. Адсорбированные молекулы кислорода выступают в качестве акцепторов электронов и приводят к изгибу зон, а гидроксильные группы после адсорбции на активных центрах катиона ведут себя как диполи, приводящие только к изменению сродства к электрону. Такое состояние возникает и остаётся до тех пор, пока молекулы газа химически связаны с поверхностью материала. Скорость протекания реакции на поверхности и количество адсорбата зависит от количества активных центров, парциального давления кислорода и энергии активации адсорбции [88, 89]. При десорбции захваченные носители заряда обратно высвобождаются в зону проводимости полупроводника.

Образование потенциальных барьеров существенно влияет на транспорт носителей заряда и, как следствие, на сенсорные характеристики. Как показано на рисунке 16, чувствительный слой сенсора состоит из частично спеченных кристаллитов, которые соединены перешейками. Эти взаимосвязанные зерна образуют более крупные агрегаты, которые связаны со своими соседями границами зерен [90]. В работе [91] авторы привели теоретическую модель, объясняющую влияние размера кристаллитов на чувствительность полупроводниковых газовых сенсоров. Можно выделить три различных случая в

зависимости от соотношения между размером частиц (D) и глубиной обеднённого слоя (L), который образуется вблизи поверхности кристаллитов за счет хемосорбированных ионов. Когда размеры частиц намного превышают толщину обеднённого слоя ($D \gg 2L$), электропроводность будет зависеть от подвижности носителей заряда в объёме и от высоты барьера между зёрнами. При $D \geq 2L$ обеднённый слой становится шире и образует внутри каждого перешейка суженный канал проводимости (рис. 16б). Следовательно, в данном случае площадь поперечного сечения этих каналов будет влиять на проводимость так же, как и барьеры на границах зёрен, поэтому электропроводность такого материала будет более чувствительна к составу окружающей газовой фазы. При $D < 2L$ (рис. 16в) обеднённый слой распространяется на весь объем частиц, энергетические зоны становятся плоскими, изменение концентрации носителей заряда в результате поверхностных реакций оказывает влияние на проводимость. Следовательно, чувствительность полупроводникового оксида к составу окружающей газовой фазы возрастает, когда размер частиц достаточно мал (менее 10 нм).

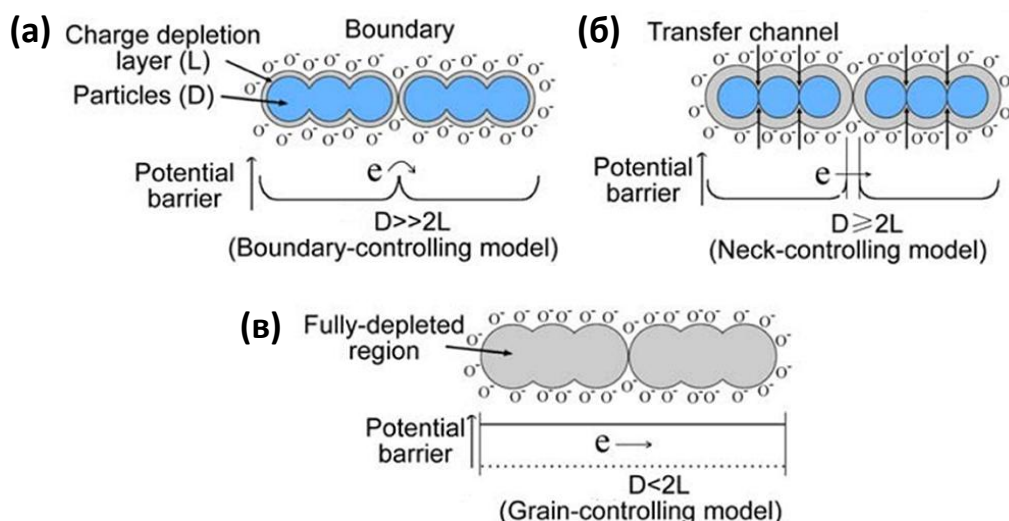


Рис.16. Изображение модели влияния размера кристаллитов на электропроводность полупроводниковых газовых сенсоров: (а) $D \gg 2L$; (б) $D \geq 2L$; (в) $D < 2L$ [92].

В зависимости от реакций, протекающих на поверхности полупроводниковых оксидов металлов n -типа проводимости, механизм детектирования газов будет отличаться. Так при взаимодействии с газами-окислителями - NO_2 , O_3 , Cl_2 , у которых средство к электрону выше, чем у кислорода, происходит дополнительное обеднение приповерхностного слоя электронами, увеличение потенциального барьера и уменьшение проводимости, вследствие локализации электронов из зоны проводимости полупроводника (рис.17-а):



С другой стороны, газы-восстановители - NH_3 , CO , H_2S взаимодействуют с хемосорбированными ионами кислорода, в результате чего освобожденные электроны переходят в зону проводимости; обогащение приповерхностного слоя электронами и уменьшение потенциального барьера приводит к возрастанию проводимости (рис. 17-б):

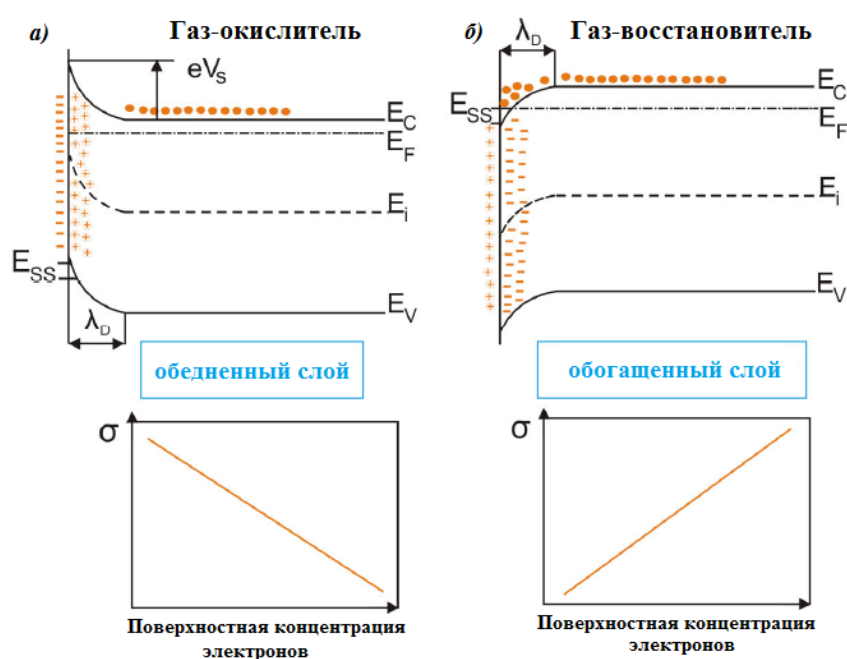


Рис.17. Зонная диаграмма приповерхностного слоя полупроводника *n*-типа в условиях адсорбции а) газа-окислителя, б) газа-восстановителя.

Полупроводниковые газовые сенсоры также способны функционировать при комнатной температуре под действием светового облучения. Во-первых, фотоактивация способствует увеличению плотности носителей заряда и изменению заселённости поверхностных состояний электронами и дырками, влияющими на концентрацию активных адсорбционных центров. Во-вторых, при фотоактивации уменьшается высота межзёрненных барьеров и глубина обеднённого слоя, вследствие изменения заряда поверхностных состояний. В результате увеличивается вероятность туннелирования носителей заряда через контактирующие зёрна поликристаллического образца. Наконец, фотогенерированные дырки способствуют десорбции отрицательно заряженных продуктов реакции с поверхности. В целом, комбинация вышеперечисленных характеристик может проявиться в виде улучшения сенсорных свойств, таких как

увеличение сенсорного отклика, повышение стабильности сигнала, уменьшение времени отклика и релаксации сигнала при комнатной температуре.

Для полупроводников n-типа проводимости электроны являются основными носителями заряда. Как показано на рис.18 (а) в темновых условиях в полупроводниковых материалах имеется небольшое количество свободных носителей заряда, которые мигрируют к границе раздела твердое тело-газ. При этом молекулы кислорода из окружающей атмосферы могут адсорбироваться на поверхности и захватывать электроны с образованием ионов кислорода (реакции 18-22) и формированием обеднённой области.

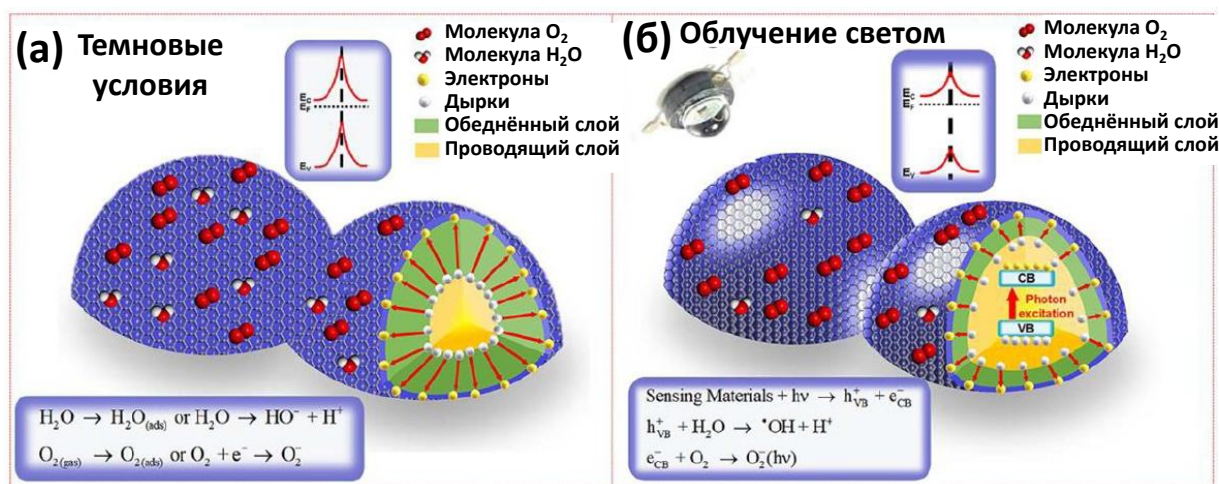


Рис.18. Механизм сенсорной чувствительности (а) в темновых условиях; (б) при облучении светом [93].

При облучении светом на поверхности полупроводника могут одновременно идти два процесса. В первом случае фотогенерированные дырки полупроводника реагируют с адсорбированными на поверхности ионами кислорода, способствуя его десорбции (уравнение (28)). Во втором - фотогенерированные электроны в ЗП полупроводника взаимодействуют с молекулой кислорода с образованием фотосорбированных частиц кислорода (уравнение (29)). При комнатной температуре в темновых условиях скорость реакции адсорбции выше, а при подсветке реакция фотодесорбции протекает с большей вероятностью.



1.4. Основные пути улучшения селективности и уменьшения энергопотребления полупроводниковых сенсоров резистивного типа

Для улучшения селективности и уменьшения энергопотребления газовых сенсоров резистивного типа на основе широкозонных полупроводниковых оксидов можно использовать различные подходы, позволяющие контролировать такие характеристики материалов, как морфология, микроструктура, тип и концентрация объёмных дефектов и поверхностных активных центров. Перспективным направлением является создание новых оптимизированных газо- и фоточувствительных материалов с минимальной энергией фотовозбуждения, отвечающей преимущественно видимому диапазону спектра. Такой подход открывает новые возможности и преимущества практического применения. Во-первых, источники света в видимом диапазоне спектра (в основном маломощные миниатюрные светодиоды) на сегодняшний день широко доступны и дешёвы, в отличие от источников с высокой энергией фотонов (УФ-диапазона), которые по-прежнему технологически и материально дороже [34]. Более того, такие источники потребляют меньше энергии, чем УФ-источники. Во-вторых, в качестве альтернативы искусственных источников света можно использовать естественное освещение солнечного спектра, который содержит высокий процент видимого света (~ 5% УФ, ~43% видимый и ~52% ИК диапазон) [94]. Для смещения диапазона оптической чувствительности широкозонных полупроводников в длинноволновую область спектра можно создавать дефекты в их кристаллической структуре [95-97] или модифицировать их поверхность с помощью фотосенсибилизаторов. В качестве фотосенсибилизаторов могут выступать узкозонные полупроводники группы A^2B^6 (CdS с $E_g=2.4$ эВ; CdSe с $E_g=1.7$ эВ) и A^3B^5 (InP с $E_g=1.35$ эВ) [98-101], органические красители [102-104] или наночастицы металлов с эффектом плазмонного резонанса [105, 106].

1.4.1. Фоточувствительные композитные системы типа «металл-полупроводник»

Одним из способов достижения высокой чувствительности газовых сенсоров на основе полупроводниковых оксидов, в том числе SnO_2 и In_2O_3 , является поддержание высокой рабочей температуры. Однако это может привести к снижению селективности, т.к. сенсорный отклик для разных типов газов наблюдается при разных температурах, и при отклонении температуры от оптимального значения для конкретного целевого газа другие компоненты газовой смеси могут быть более реакционноспособными во взаимодействии с поверхностью полупроводникового оксида [107]. С другой стороны, большое количество собственных поверхностных активных центров также приводит к

снижению селективности полупроводниковых оксидов. Высокая селективность может быть достигнута за счёт химической модификации поверхности полупроводниковой матрицы подходящими по свойствам и реакционной способности каталитическими добавками, например, оксидами переходных металлов или металлами платиновой группы [108, 109].

В зависимости от соотношения работ выхода металла (ϕ_m) и полупроводника (ϕ_s) контакт между ними может привести к формированию либо барьера Шоттки, либо омического контакта. Работа выхода определяет минимальную энергию, необходимую для перемещения электрона с уровня Ферми на уровень вакуума. В этом контексте металл с работой выхода большей, чем у полупроводника n-типа (т. е. $\phi_m > \phi_s$) или меньшей, чем у полупроводника p-типа (т. е. $\phi_m < \phi_s$), образует барьер Шоттки; обратное соотношение между работой выхода металла и полупроводника приводит к образованию омического контакта. Следовательно, когда полупроводник n-типа формирует контакт с металлом, образуя барьер Шоттки, свободные электроны из полупроводника переходят в металл до тех пор, пока их энергетические уровни Ферми не уравниваются. При этом положительные заряды (дырки) накапливаются на границе полупроводника, тогда как отрицательные заряды (электроны) накапливаются на границе металла. Таким образом, в полупроводнике образуется обеднённый слой, приводящий к изгибу зон вверх и образованию барьера Шоттки. В случае омических контактов вместо обеднённого слоя в полупроводнике образуется слой накопления заряда, так что полосы изгибаются в противоположном направлении по сравнению с контактами Шоттки [75].

Формирование изгиба зон является сложным и фундаментальным этапом в химических процессах, управляемых светом. Он может значительно уменьшить скорость рекомбинации электронно-дырочных пар и способствовать их разделению и миграции к поверхности полупроводника под действием внутренних электрических полей [110, 111]. Такое поведение в контактах типа металл-полупроводник способствует повышению активности материала под действием светового облучения [112]. В такой системе усиление реакционной способности также может быть связано с каталитическими свойствами металлических модификаторов, играющих ключевую роль в активации поверхностных адсорбционных центров полупроводника и снижении энергии активации поверхностных химических реакций [113].

В системах металл – полупроводник n-типа с барьерами Шоттки при УФ-активации (рис. 19а) фотогенерированные электроны могут мигрировать из ЗП полупроводника на уровень Ферми металла, преодолевая потенциальные барьеры высотой ϕ_{SB} . При этом пространственному разделению электронов и дырок соответствует потенциальный барьер меньшей высоты, так как фотогенерированным электронам требуется меньше энергии для преодоления барьера и перехода на металл. Однако в случае омического контакта перенос носителей заряда осуществляется плавнее, так как на границе металл–полупроводник отсутствует барьер. Включение в эти системы плазмонных металлов (наночастиц золота и серебра) даёт возможность расширить поглощение света от ультрафиолетовой до видимой области благодаря эффекту поверхностного плазмонного резонанса. При освещении видимым светом определённой длины волны (рис. 19б) в плазмонных наночастицах создаются высокоэнергетические «горячие» электроны, которые инжектируются в ЗП полупроводника тогда, когда кинетическая энергия электронов превышает потенциальный барьер (ϕ_{SB}) между металлом и полупроводником. Соответствующая высота потенциального барьера Шоттки предотвращает обратный перенос горячих инжектированных электронов из ЗП полупроводника на металл и способствует эффективному электронно-дырочному разделению и поверхностным химическим реакциям. Обратный перенос горячих электронов возможен в случае омического контакта из-за отсутствия барьера. Таким образом, настройка высоты потенциального барьера играет ключевую роль в фотоактивации плазмонных систем типа металл-полупроводник [114, 115].

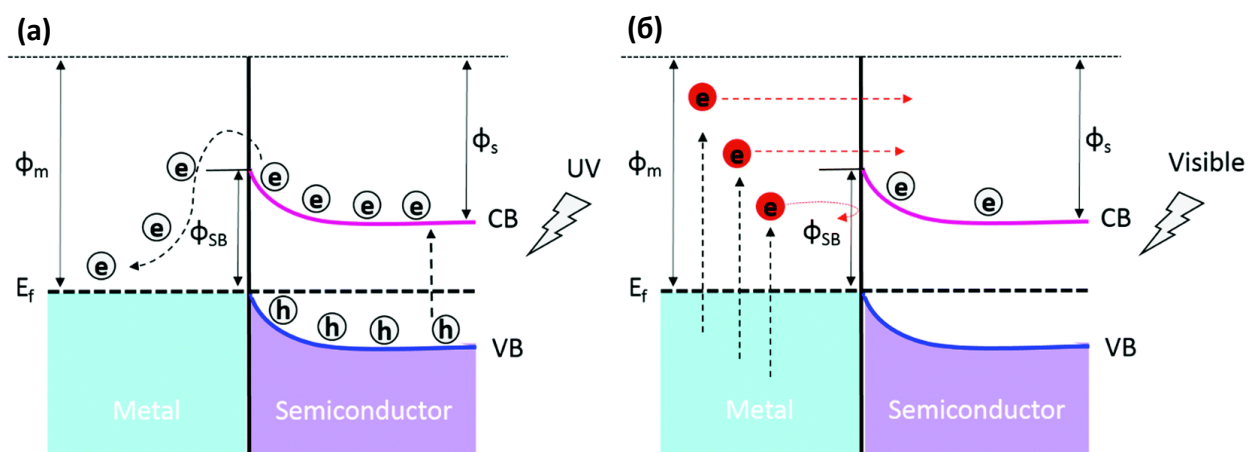


Рис.19. Схематическая диаграмма системы металл-полупроводник (а) при УФ-активации; (б) при активации видимым светом плазмонной системы [75].

Чаще всего в качестве фотоактивных модификаторов в области газовых сенсоров используют благородные металлы, такие как золото (Au), серебро (Ag), платина (Pt) и

палладий (Pd) [116]. В работе [105] было показано, что модификация ZnO наночастицами Ag увеличивает коэффициент поглощения света в видимом диапазоне по сравнению с немодифицированным ZnO благодаря эффекту поверхностного плазмонного резонанса. Сенсорный отклик такого композита к 500 ppb NO₂ при активации видимым светом ($\lambda = 470$ нм) был равен 60%. Однако авторы обнаружили, что избыточная концентрация Ag (молярные соотношения AgNO₃:Zn(NO₃)₂ были 5:95 и 8:92) отрицательно влияет на сенсорный отклик, предположительно из-за того, что наночастицы Ag могут выступать в качестве центров рекомбинации носителей заряда. Негативный эффект высокой концентрации металлов на величину сенсорного отклика композитов также был обнаружен в других работах, и этот эффект связывали с увеличением числа отрицательно заряженных металлических центров, которые могли притягивать и рекомбинировать положительно-заряженные дырки, снижая при этом фотоактивность [117]. Плазмонные наночастицы Au также использовались в ряде работ в качестве источника генерации горячих электронов для активации газовой чувствительности под действием видимого света, однако диапазон измеряемых концентраций NO₂ был выше 1 ppm [118, 119]. В работе [120] было показано, что наночастицы Pt и Pd с морфологией нанодиска диаметром от 70 до 140 нм проявляют плазмонный резонанс в видимой области. Наночастицы Pt и Pd меньшего размера (2-5 нм) обладают высокой каталитической активностью, поэтому их активно применяют в качестве модификаторов для детектирования водорода [121], NO₂ [122, 123] и летучих органических соединений [124-126].

1.4.2. Фоточувствительные композитные системы на основе гетероструктур

Наличие интерфейсов, образованных добавлением в систему второго полупроводника, является эффективным способом повышения фоточувствительности и реакционной способности композитов для газовых сенсоров. В зависимости от расположения энергетических зон каждого компонента в гетероструктуре разделяют три типа гетеропереходов: тип I (охватывающий), тип II (ступенчатый) и тип III (разрывной) (рис. 20). В этой классификации считается, что перенос электронов и дырок через гетеропереходы происходит в полупроводник, который имеет ЗП и ВЗ на самом низком и самом высоком энергетических уровнях, соответственно [127]. При гетеропереходе типа I фотогенерированные электроны и дырки накапливаются на полупроводнике В, так как его ЗП и ВЗ расположены в пределах запрещенной зоны полупроводника А. В гетеропереходе типа II происходит миграция фотовозбужденных электронов из полупроводника А (более высокий уровень ЗП) в полупроводник В, а дырки накапливаются в ВЗ с более высоким энергетическим уровнем (полупроводник А). В третьем случае миграции

фотогенерированных электронно-дырочных пар между двумя полупроводниками не ожидается из-за разорванных зон.

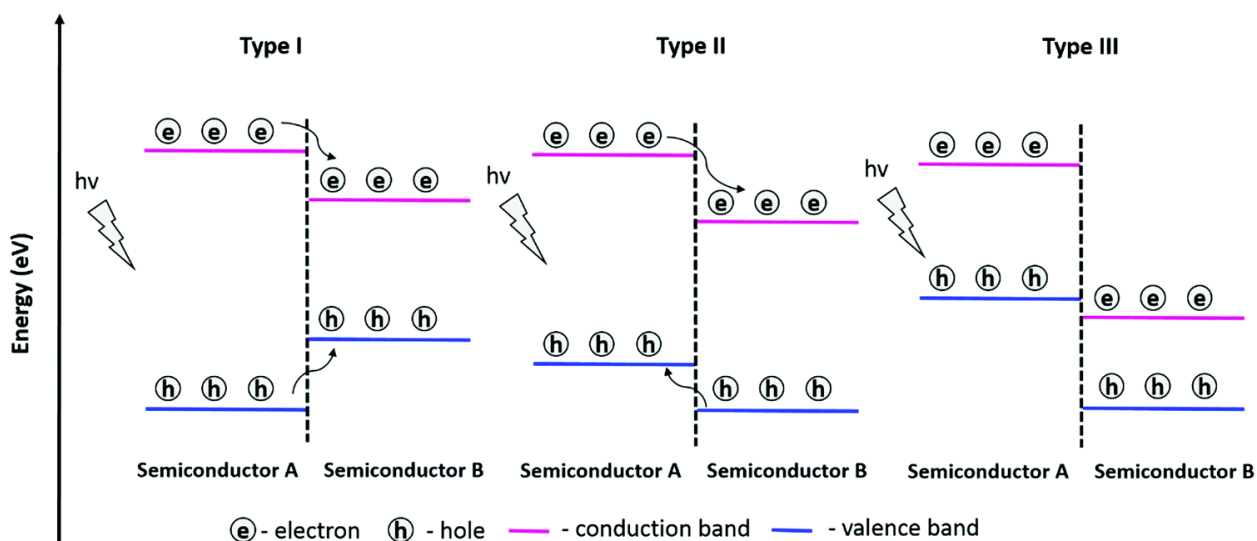


Рис.20. Схематические диаграммы гетеропереходов типа I, II и III [75].

В случае гетероперехода II типа обеспечивается эффективность разделения фотогенерированных носителей заряда и усиливается окислительно-восстановительная активность композитов в фотокаталитических реакциях, в отличие от гетероперехода I типа, где носители заряда накапливаются в одном полупроводнике и имеют более высокую вероятность рекомбинации [127-129]. Помимо выравнивания зон, внутреннее электрическое поле на границе раздела полупроводников также влияет на электронно-дырочное разделение из-за эффекта равновесия уровня Ферми. Формированию обеднённого слоя в p-n-переходе способствует диффузия электронов из полупроводника n-типа в полупроводник p-типа и, наоборот, для дырок [130]. Таким образом, настройка энергетических зон на границе раздела полупроводников может улучшить пространственное разделение фотогенерированных электронов и дырок, увеличить их время жизни и напрямую повлиять на реакции, протекающие на поверхности [131].

Обзор литературы показал, что существенная часть работ в области газовых сенсоров на основе фоточувствительных материалов посвящена композитным системам типа «металл-полупроводник» либо «полупроводник-полупроводник» [124-132]. В то же время весьма перспективным подходом является комбинация двух типов композитов. С одной стороны, формирование гетероперехода приводит к эффективному пространственному разделению фотогенерированных носителей заряда. С другой стороны, модификация гетероструктуры наночастицами благородных металлов, обладающих эффектом плазмонного резонанса, может привести к появлению полосы

поглощения в видимой области и снижению рабочей температуры за счёт снижения энергии активации поверхностных реакций. Так, P. Yang и Y. Liu в своей работе [133] обнаружили, что модификация наночастицами Au приводит к значительному увеличению каталитической конверсии CO на поверхности гетероструктур $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$, а температура начала процесса снижается до $T = 100$ °C. Такой же эффект наблюдали и в работе [134]: присутствие наночастиц Au способствовало восстановлению CeO_2 в наноструктурах $\text{Au}/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, повышая окислительно-восстановительную способность и каталитическую активность материала, что привело к полной конверсии CO при $T = 120$ °C. Кроме того, в работе [135] было продемонстрировано, что сенсоры на основе TiO_2/Au имеют самую высокую чувствительность к летучим органическим соединениям (ЛОС) среди различных металлооксидных полупроводников n- и p-типа проводимости, модифицированных золотом. Авторы объяснили этот результат сочетанием каталитического действия золота и соответствующей энергии связи Ti–O, благоприятной для хемосорбции кислорода и его высвобождения при взаимодействии с молекулами ЛОС.

Среди ЛОС формальдегид (HCHO) является одним из наиболее распространенных источников загрязнения воздуха внутри помещений, так как широко используется в различных покрытиях бытовых и строительных материалов. При длительном воздействии HCHO приводит к хроническим и неизлечимым заболеваниям. В настоящее время для эффективного детектирования HCHO в литературе можно встретить различные подходы и материалы, перспективные для практического применения. В таблице 4 приведено сравнение сенсорного отклика различных материалов по отношению к формальдегиду. Однако стоит отметить, что среди представленных работ малую долю составляют материалы, способные детектировать формальдегид в практически важном диапазоне концентраций на уровне ПДК рабочей зоны (0.4 ppm). Поэтому в настоящей работе будут исследованы наноконкомпозиты на основе SnO_2 и TiO_2 , модифицированные каталитическими добавками, способные детектировать HCHO на уровне ниже ПДК_{р.з.} при относительно низких рабочих температурах.

Таблица 4. Сенсорный отклик различных материалов при детектировании формальдегида.

Материал	концентрация НСНО, ppm	Сенсорный сигнал, $S = (R_{air}/R_{gas} - 1) * 100\%$	Рабочая температура, °C	Источник
Si-SnO ₂	0.003	6.5	400	[136]
In ₄ Sn ₃ O ₁₂ (толстые плёнки)	0.02	110	350	[137]
CuO (нанокубы)	0.05	4	300	[138]
SnO ₂ -Au	0.05	2	300	[139]
In ₂ O ₃ (наноламели)	0.08	4	300	[140]
TiO ₂ (УФ-активация)	0.1	67	25	[141]
SnO ₂ -NiO	0.3	18	300	[142]
Ag-LaFeO ₃	0.5	2400	40	[143]
Ag-LaFeO ₃	1	2400	90	[144]
TiO ₂ (полые микросферы)	5	3900	25	[145]
Au@ZnO (структура ядро- оболочка)	5	957	25	[146]
CdO-In ₂ O ₃	10	9900	95	[147]
SnO ₂ (мезопористый)	10	9900	150	[148]
TiO ₂ (макропористый)	10	6900	25	[149]
Cd-In ₂ O ₃ (полые волокна)	10	1500	280	[150]
Ag-SnO ₂ (наночастицы)	10	1340	125	[151]
SnO ₂ /In ₂ O ₃ (нановолокна)	10	650	375	[152]
SnO ₂ nanowires (нанопроволоки)	10	145	270	[153]
SnO ₂ /α-Fe ₂ O ₃ (полые микросферы)	10	100	250	[154]
Pd-SnO ₂ (толстые плёнки)	10	55	250	[155]
NiO (толстые плёнки)	10	50	300	[156]

TiO ₂ (массив нанотрубок)	10	7	25	[157]
La ₂ O ₃ -SnO ₂ (толстые плёнки)	18.7	5400	250	[158]
NiO (толстые плёнки)	20	330	340	[159]
ZnO (УФ-активация)	50	10700	25	[160]
TiO ₂ -SnO ₂	50	3000	360	[161]
La _{1-x} Sr _x FeO ₃	50	2500	200	[162]
SnO ₂ -MWCNT	50	300	250	[163]
Au@SnO ₂ (структура ядро- оболочка)	50	190	25	[164]
SnO ₂ (микросферы)	100	3730	200	[165]
Cd-TiO ₂ /SnO ₂	100	1400	320	[166]
ZnO/ZIF	100	1100	300	[167]
Au-ZnO	100	660	25	[168]
γ-Fe ₂ O ₃	100	500	320	[169]
α-Fe ₂ O ₃	100	52	325	[170]
CdO/Sn-ZnO	200	200000	200	[171]
ZnO-MnO ₂	200	2600	320	[172]
Ga-ZnO	205	13	400	[173]
LaFeO ₃ (полые наносферы)	500	1900	260	[174]
ZnO	1000	99600	210	[175]

1.4.3. Фоточувствительные органо-неорганические гибридные материалы

На поверхности широкозонных полупроводниковых оксидов существует большое число собственных адсорбционных центров, приводящих к низкой селективности материала, поскольку при идентичных условиях измерения чувствительность к широкому спектру газов будет близкой, что препятствует выделению сигнала от конкретного газа в смеси. Решением этой проблемы может быть повышение селективности адсорбционных

центров с использованием органических модификаторов. Результатом сопряжения органической молекулы и полупроводникового оксида является приобретение новых функциональных свойств [176]. В гибридных материалах преобразователем сенсорного отклика является неорганическая часть - широкозонный полупроводниковый оксид, а органическая часть выступает в качестве рецептора. При этом благодаря широким синтетическим подходам можно контролировать заданные свойства органического сенсibilизатора в зависимости от характера взаимодействия с аналитом. Существуют различные сенсibilизаторы с возможностью воспроизводимой работы за счёт регенерации:

1. Проводящие полимеры, способные увеличить концентрацию и подвижность носителей заряда;
2. Органические комплексы, селективные по отношению к определённым газам-аналитам, работающие по принципу «гость-хозяин»;
3. Трёхмерные полимерные матричные структуры, выступающие в качестве молекулярного сита или, наоборот, предконцентратора;
4. Металлорганические каркасы с пористой структурой, способствующей увеличению удельной площади поверхности при контакте с газом-аналитом;
5. Фоточувствительные сенсibilизаторы, способные сместить оптическую чувствительность матрицы в длинноволновую область и выступить в качестве дополнительного источника фотогенерированных носителей заряда (супрамолекулярные комплексы и органические красители).

Органические фотосенсibilизаторы представляют особый интерес, поскольку в гибридных материалах они способствуют понижению рабочей температуры газового сенсора вплоть до комнатной. При этом центральный катион может быть активным адсорбционным или каталитическим центром при специфической реакции с газом, что способствует увеличению селективности.

В органо-неорганических гибридных материалах расположение зон соответствует гетеропереходу II типа, а перенос носителей заряда осуществляется в несколько этапов (рис.21). Сначала под действием излучения, соответствующего энергии межзонного перехода в фотосенсibilизаторе, молекула переходит в возбуждённое состояние, происходит генерация электронно-дырочных пар, в результате чего электроны сначала переходят из высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО), а затем переносятся в ЗП широкозонного

полупроводника. С другой стороны, фотогенерированные дырки, оставшиеся на уровне ВЗМО, могут дрейфовать к границам кристалла в результате влияния градиента электрического поля и в дальнейшем рекомбинировать с электронами, локализованными на хемосорбированных молекулах газов-окислителей. Таким образом, облучение гибридных материалов светом видимого диапазона приводит к фотодесорбции газов-окислителей.

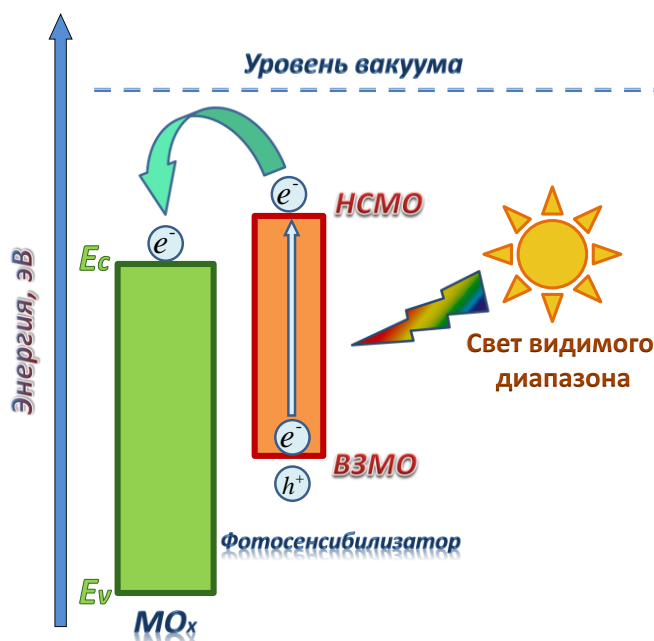


Рис.21. Процесс переноса носителей заряда в гибридном материале полупроводник-фотосенсибилизатор.

Селективность сигнала может быть повышена путём изменения состава (центрального катиона) и структуры фотосенсибилизатора, позволяющей подобрать оптимальную длину волны возбуждающего излучения. Для достижения максимальной эффективности детектирования газов с помощью гибридных материалов на органический фотосенсибилизатор накладывается ряд требований:

- высокий коэффициент молярной экстинкции фотосенсибилизатора в области спектра, совпадающей с энергией излучения светодиода;
- химическая стабильность, термическая устойчивость и фотостабильность по отношению к исследуемым анализам и внешним условиям;
- оптимальное расположение зон относительно друг друга: НСМО фотосенсибилизатора выше по энергии ЗП полупроводника, а ВЗМО – между ВЗ полупроводника и потенциалом реакции окисления, чтобы обеспечить энергетически выгодный перенос заряда;

- оптимальное расположение зон фотосенсибилизатора в пространстве: ВЗМО – вдали от поверхности полупроводника, НСМО – на лиганде или фрагменте молекулы, связанном с поверхностью полупроводника.

В настоящей работе для органо-неорганических гибридных материалов в качестве фотосенсибилизаторов выбраны гетероциклические комплексы Ru(II) на основе производных имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина. Они относятся к числу наиболее эффективных фотосенсибилизаторов для преобразования солнечной энергии благодаря своим электрохимическим и фотофизическим свойствам, высокому молярному коэффициенту экстинкции в видимом диапазоне, длительному времени жизни возбужденного состояния и высокой интенсивности люминесценции [177-180]. Использование таких гибридных материалов в качестве рецепторной части полупроводникового газового сенсора имеет ряд преимуществ, в том числе возможность обратимого взаимодействия с газами-аналитами под действием фотоактивации. Кроме того, центральный катион обеспечивает дополнительный активный центр, а за счёт подбора гетероциклических хелатирующих лигандов возможно регулировать оптические и электрохимические свойства, обеспечивающие чувствительность и селективность посредством стерических и электронных эффектов. Оптимальное расположение энергетических уровней относительно ВЗ и ЗП полупроводниковых матриц (SnO_2 и In_2O_3) обеспечивает энергетически выгодный перенос фотогенерированных носителей заряда.

Сенсорные свойства фоточувствительных гибридных систем были исследованы по отношению к газам-окислителям NO и NO_2 . Окись азота (NO) и диоксид азота (NO_2) являются одними из основных загрязнителей окружающей среды, образующимися в результате выхлопных выбросов транспортных средств, промышленной деятельности и в виде продуктов горения азотсодержащих компонентов топлива при высоких температурах [181]. Вместе NO и NO_2 известны как NO_x , потому что в течение дня при различных условиях они способны превращаться друг в друга. Молекулы NO_2 под действием ультрафиолетового света диссоциируют на NO и атомарный кислород, который в сочетании с молекулярным кислородом (O_2) образует озон (O_3). Следовательно, NO, NO_2 и O_3 существуют в квазиравновесном состоянии, которое зависит от количества солнечного света. Являясь сильным окислителем, диоксид азота снижает антиоксидантную защиту тканей и приводит к воспалению и травмам [182, 183]. Газы NO_x внутри помещений и на открытом воздухе могут вызывать заболевания органов дыхания и легких [184, 185], аллергию и экзему [186], кислотные дожди [187], фотохимический смог [188]. Оксид азота NO, с одной стороны, является регулятором клеточного метаболизма в

организме человека. С другой стороны, выдыхаемый оксид азота является биомаркером воспалительных заболеваний дыхательных путей и легких, включая астму и хроническую обструктивную болезнь легких (ХОБЛ), и позволяет проводить неинвазивную диагностику [189-191]. В этом случае ограничение количественного определения NO в выдыхаемом воздухе обусловлено низким уровнем его концентрации (20-200 ppb) среди широкого спектра примесей и высокой влажностью (RH = 90-100%) [192]. Таким образом, детектирование оксидов азота в предельно низких концентрациях является актуальной задачей, как для мониторинга воздуха окружающей среды, так и для неинвазивной диагностики заболевания легких.

Сравнение сенсорного отклика различных материалов при детектировании оксидов азота NO и NO₂ в условиях фотоактивации приведено в таблице 5. Следует отметить, что на основании обзора литературных данных значительная часть работ относится к детектированию диоксида азота. При этом для фотоактивации в значительной степени используются источники УФ освещения, в то время как маломощные светодиоды с излучением в видимой области спектра позволяют в большей степени снизить энергопотребление и интегрировать такие сенсоры в компактные электронные устройства.

Таблица 5. Сенсорный отклик различных материалов при детектировании NO и NO₂ в условиях фотоактивации.

Материал	Длина волны излучения, нм	Удельная мощность, мВт/см ²	Газ-аналит	Концентрация, ppb	Сенсорный сигнал, $S = (R_{gas}/R_{air} - 1) * 100\%$	Источник
TiO _x	310	0.3	NO	10.0	31.0	[193]
Au-ZnO (наноккомпозит)	550	-	NO	2.0	194	[194]
In ₂ O ₃ (наночастицы)	365	3.2	NO	2.0	1200	[195]
Нанопористые органические диоды	365	40	NO	1.0	233	[196]
In ₂ O ₃ (мезопористый)	400	-	NO ₂	5.0	900	[197]
In ₂ O ₃	385	1.0	NO ₂	8.0	17900	[198]
WO ₃	590	340	NO ₂	0.16	820	[199]
Au/ZnO	365	1.2	NO ₂	5.0	455	[200]
Al/TiO ₂ / Al ₂ O ₃ /p-Si	254	-	NO ₂	20	11.5	[201]
ZnS/ZnO- (структура ядро-	254	1.2	NO ₂	1.0	339	[202]

оболочка)						
Bi ₂ O ₃ /ZnO (структура ядро- оболочка)	254	1.2	NO ₂	1.0	227	[203]
N-719 краситель/ ZnO (гибридный материал)	480	370	NO ₂	1.25	143	[204]
CuO/ZnS (нанопроволока)	365	2.2	NO ₂	5.0	955	[205]
CdSe QD@In ₂ O ₃	535	20	NO ₂	1.6	10 ⁶	[98]
CdSe QD@ZnO	535	20	NO ₂	1.6	3000	[98, 206]
ZnO/ In ₂ O ₃	365	25	NO ₂	5	221	[207]
Au/MoS ₂	365	-	NO ₂	2.5	30	[208]
ZnO	455	5	NO ₂	0.025	20	[209]
WS ₂ -decorated rGO	430	0.66	NO ₂	1.0	21	[210]
ZnO/(ZnSe @ CdS) (структура ядро-оболочка)	535	20	NO ₂	2.0	6900	[211]
WO ₃	365	8	NO ₂	5.0	11300	[212]
SnO ₂ , сенсублизированный перилендиимидом	400-700	-	NO ₂	0.5	12900	[213]
Наностержни ZnO с полипептидной матрицей	365	-	NO ₂	10.0	400	[214]
Au-ZnO (наностержни)	495	50	NO ₂	1.0	109	[215]
Ag- ZnO (гетероструктура)	470	75	NO ₂	1.0	150	[216]
MoS ₂ / ZnO (композит)	365	0.3	NO ₂	0.5	2310	[217]
ZnO/CsPbBr ₃ (гибридный материал)	470	8.0	NO ₂	2.0	30000	[218]
In ₂ O ₃ -ZnO (нанотрубки)	365	1.95	NO ₂	0.5	3170	[219]

1.5. Выводы по литературному обзору и постановка задачи

Анализ литературных данных показывает, что использование фотоактивации как альтернативы термическому нагреву имеет огромный потенциал для развития сенсорных технологий. Значительная часть работ посвящена УФ-активации газовых сенсоров, в то время как перспективным направлением является создание новых оптимизированных

газо- и фоточувствительных материалов с минимальной энергией фотовозбуждения, отвечающей преимущественно видимому диапазону спектра и позволяющей в большей степени сократить энергопотребление. Такой подход открывает новые возможности и преимущества практического применения. Кроме того, в большинстве работ не установлена взаимосвязь между характеристиками материалов, их реакционной способностью и сенсорной чувствительностью при низких рабочих температурах в условиях фотоактивации.

Таким образом, с теоретической и с практической точки зрения разработка новых фотосенсибилизированных композитов для газовых сенсоров, функционирующих при температурах, близких к комнатной, является актуальным направлением исследования. В настоящей работе исследованы нанокристаллические оксиды SnO_2 и In_2O_3 , модифицированные органическими и неорганическими фотосенсибилизаторами. В качестве органических фотосенсибилизаторов использованы комплексы Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина, содержащих гетероциклические заместители (маркировка комплексов – RuTT и RuTP). Будучи классическими хелатирующими лигандами для широкого круга катионов металлов, в том числе и рутения, производные имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина имеют широкую сопряженную гетероароматическую систему, приводящую к увеличению молярного коэффициента экстинкции в УФ и видимом диапазоне спектра. При этом в структуру комплекса RuTT были введены тиофеновые заместители, которые благодаря ароматичности и наличию неподеленной электронной пары на атоме серы проявляют выраженную донорную способность. Для более выраженного разделения зарядов и увеличения сопряжения в структуру комплекса RuTP был введен фрагмент пиридиния, который присоединён посредством стирилмонотиофенового мостика. Кроме того, в сочетании с донорными и акцепторными заместителями π -сопряженные фрагменты обеспечивают высокую степень делокализации электронов и низкую энергию электронных переходов.

В качестве неорганических фотосенсибилизаторов выбраны диоксид титана TiO_2 и наночастицы благородных металлов Pt , Au , Ag . За счёт синергетического эффекта двух типов модификаторов можно получить материалы с улучшенными сенсорными характеристиками. Так, наночастицы TiO_2 проявляют высокую фотокаталитическую активность в окислении газов, в том числе и ЛОС. Наночастицы Au , Ag и Pt способны понизить рабочую температуру за счет снижения энергии активации протекающих реакций. Кроме того, наночастицы Pt являются эффективными катализаторами окисления формальдегида, а наночастицы Au и Ag способны к генерации носителей заряда в видимой области спектра за счёт эффекта поверхностного плазмонного резонанса.

В связи с этим в работе были поставлены следующие задачи:

1. Синтез органо – неорганических гибридных материалов, состоящих из полупроводниковых оксидов SnO_2 и In_2O_3 и комплексов Ru(II) на основе производных 1Н-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина, содержащих гетероциклические заместители.
2. Синтез нанокмпозитов $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@M$, где $M = \text{Pt}, \text{Au}, \text{Ag}$.
3. Исследование состава, параметров микроструктуры, оптических свойств, термической устойчивости и электрофизических свойств полученных материалов комплексом физико-химических методов.
4. Исследование сенсорных свойств синтезированных материалов по отношению к газам-окислителям NO_2 и NO , газам-восстановителям NH_3 , CO и летучим органическим соединениям при комнатной температуре в условиях фотоактивации и при термическом нагреве в темновых условиях.
5. Выявление процессов, отвечающих за формирование сенсорного отклика синтезированных материалов во взаимодействии с газовой фазой с привлечением метода *in-situ*.

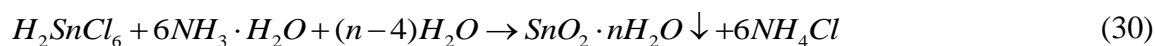
2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез образцов для исследования

Нанокристаллические оксиды SnO₂ и In₂O₃ были получены методом химического осаждения из растворов с последующей термической обработкой.

2.1.1. Синтез нанокристаллического SnO₂

Навеску SnCl₄·5H₂O массой 15.00 г растворили в 150 мл воды. К полученному раствору по каплям при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой добавляли 13.3 М раствор аммиака до достижения pH ~ 6 в реакционной смеси (проверка по универсальной индикаторной бумаге):

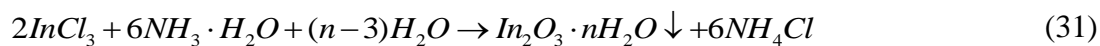


Образовавшийся плотный гелеобразный осадок α-оловянной кислоты отделяли центрифугированием со скоростью 8000 об/мин в течение 4 минут, многократно промывали деионизованной водой, а с началом пептизации — 0.025 М раствором NH₄NO₃ до отрицательной реакции на хлорид-ионы (проверка по отсутствию опалесценции при действии 0.01 М раствора AgNO₃).

Полученный осадок высушили при 80 °С в течение 24 ч., затем стекловидный продукт измельчили в агатовой ступке и отожгли при 300 °С на воздухе в течение 24 ч.

2.1.2. Синтез нанокристаллического In₂O₃

К раствору InCl₃·4H₂O массой 10 г в 100 мл деионизованной воды по каплям добавляли 13.3 М раствор аммиака при интенсивном помешивании до достижения pH ~ 6 (проверка по универсальной индикаторной бумаге). При этом протекала следующая реакция:



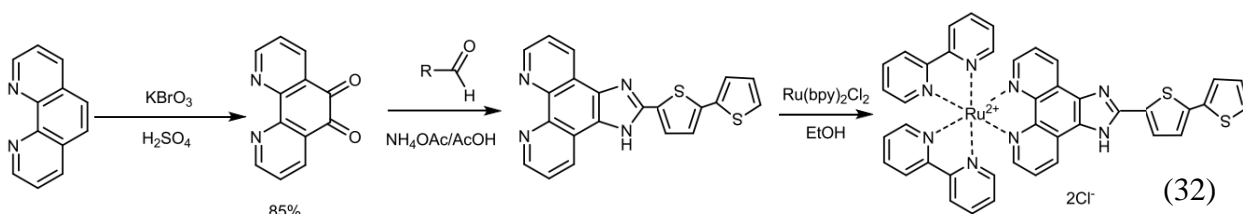
Образовавшийся в результате реакции гелеобразный осадок отделяли центрифугированием, после чего многократно промывали деионизованной водой, а после начала пептизации – 0.025 М раствором NH₄NO₃ в деионизованной воде до удаления хлорид ионов (проба с AgNO₃). Далее гель In₂O₃·nH₂O высушили при 80 °С в течение суток. Полученный стекловидный продукт перетёрли до порошкообразного состояния в

агатовой ступке, разделили на 3 части и отожгли на воздухе при трёх различных температурах – 300, 500 и 700 °С, соответственно, в течение 24 ч.

2.1.3. Синтез гетероциклических комплексов Ru(II)

Синтез гетероциклических комплексов Ru(II) и расчет энергий молекулярных орбиталей ВЗМО и НСМО методом циклической вольтамперометрии были проведены к.х.н. Токаревым С.Д. под руководством проф., д.х.н. Федоровой О.А. в лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН.

Синтез гетероциклического комплекса Ru (II) бис (2,2'-бипиридин-k2N1, N1') [2-(2,2'-битиофен-5-ил) -1H-имидазо [4,5-f] [1,10] фенантролин-k2N7, N8] дихлорид рутения (II) (**RuTT**) был проведён согласно схеме 32. Первой стадией было окисление 1,10-фенантролина с помощью KBrO₃ с образованием 1,10-фенантролин-5,6-диона. Реакции конденсации альдегидов в присутствии ацетата аммония с 1,10-фенантролин-5,6-дионом позволили получить лиганд в виде яркого кристаллического соединения. Для приготовления комплекса RuTT эквимолярную смесь лиганда с Ru(bpy)₂Cl₂ (цис-бис (2,2'-бипиридин) дихлоррутения (II) гидрат) выдерживали в этаноле при 80 °С в запаянной ампуле в аргоне в течение 8 ч. После завершения реакции комплекс очищали колоночной хроматографией.



Синтез гетероциклического комплекса Ru(II) бис (2,2'-бипиридин-k2N1, N1') [4-{(E)-2-[5-(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)тиофен-2-ил]этинил}-1-метилпиридиний перхлорат] дихлорид рутения (II) (**RuITP**) проводили в несколько этапов. Сначала был получен йодид 1,4-диметилпиридиния (I) алкилированием 4-метилпиридина метилйодидом в течение 3 ч при температуре 50 °С. Затем 5-(1H-имидазо [4,5-f] [1,10] фенантролин-2-ил) тиофен-2-карбальдегид (II) был получен конденсацией 1,10-фенантролин-5,6-диона и тиофен-2,5-дикарбальдегида в присутствии ацетата аммония. Лиганд (III) был получен путём перемешивания соединений (I) и (II) в запаянной ампуле в этаноле, в качестве основания был использован пирролидин (схема 33). Продукт в виде йодида (IV) был переведён в перхлорат (V), выделенный в индивидуальном виде. Для получения рутениевого комплекса эквимолярное количество лиганда (V) выдерживали с

гидратом $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ в этаноле при $T = 80^\circ\text{C}$ в запаянной ампуле в аргоне в течение 8 ч. Структура полученных лигандов и соответствующих гетероциклических комплексов $\text{Ru}(\text{II})$ было доказано с использованием спектроскопии ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР, масс-спектрометрии матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации [220, 221]. Информация о полученных органических комплексах представлена в таблице 6:

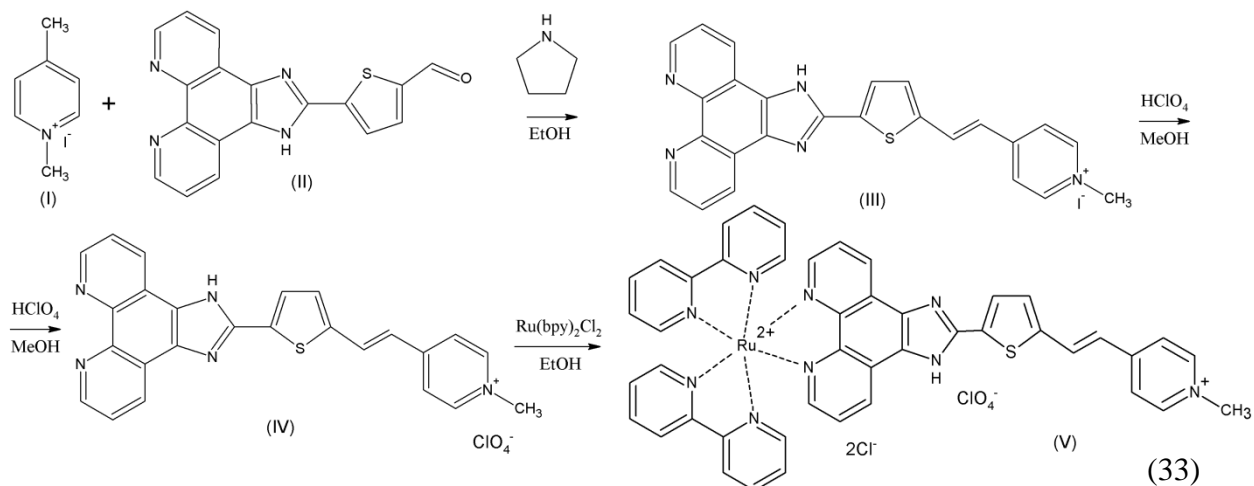
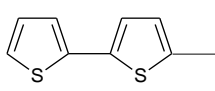
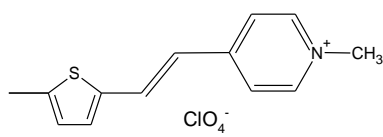


Таблица 6. Структурная формула, энергия ВЗМО и НСМО, маркировка и название комплексов $\text{Ru}(\text{II})$ на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина.

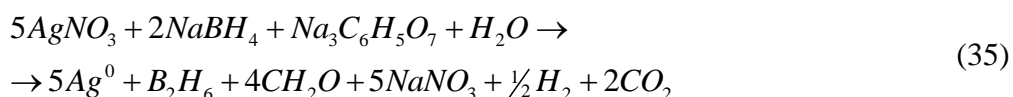
Заместитель R	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	$E_{\text{НСМО}}$, эВ	Маркировка	Название
	-6.15	-3.46	RuTT	бис (2,2'-бипиридин-k2N1, N1')[2- (2,2'-битиофен-5-ил) -1H-имидазо [4,5-f] [1,10] фенантролин-k2N7, N8] дихлорид рутения (II)
	-5.87	-3.83	RuTP	бис (2,2'-бипиридин-k2N1, N1') [4-{(E)2-[5-(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)тиофен-2-ил]этинил}-1 метилпиридиний перхлорат] дихлорид рутения (II)

2.1.4. Синтез наночастиц Au и Ag

Золь наночастиц золота (НЧ Au) был получен по методу Туркевича [222]. Водный раствор 1 мМ $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) с объемом 20 мл довели до кипения и при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой быстро добавили 2.0 мл 40 мМ раствора цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (>99%, Sigma-Aldrich). Раствор кипятили до появления рубиново-красной окраски, а затем охлаждали до комнатной температуры, при этом периодически добавляли деионизованную воду порциями по 1 мл для поддержания постоянного объёма раствора. В результате был получен стабилизированный цитратом золь наночастиц Au.



Золь наночастиц серебра синтезировали по модифицированной методике, предложенной в работе [223]. Для этого 30 мл свежеприготовленного 2 мМ раствора NaBH_4 в течение 10 минут выдержали в ледяной бане при перемешивании магнитной мешалкой. Далее по каплям добавляли 10 мл 1 мМ раствора AgNO_3 , после чего раствор приобретал светло-жёлтый цвет. Затем по каплям добавили 2 мл 40 мМ раствора цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, после чего сразу же отключили мешалку и достали колбу из ледяной бани, оставив её при комнатной температуре.



2.1.5. Синтез нанокompозитов $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@M$, где $M = \text{Pt}, \text{Au}, \text{Ag}$

Схематическая иллюстрация синтеза нанокompозитов представлена на рис. 21. В качестве матрицы использовали отожжённый при температуре 300 °С нанокристаллический SnO_2 , полученный методом химического осаждения из раствора, процедура синтеза описана в разделе 2.1.1. К водной суспензии SnO_2 добавляли раствор H_2TiCl_6 («Компонент-реактивный», Россия) при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой, а затем по каплям добавляли водный раствор аммиака. Осадок промывали, сушили и отжигали на воздухе при 300 °С в течение 24 ч. Полученный отожжённый образец разделили на 4 части, три из которых пропитывали раствором $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (Sigma-Aldrich) в этаноле (1.5 мМ) или предварительно сформированными золями наночастиц Au и Ag (1 мМ), затем промывали и отжигали при 300 °С в течение 24 ч. Количество

вводимых модификаторов подбирали таким образом, чтобы содержание [Ti], [Pt], [Au], [Ag] по отношению к [Sn] составляло по 1.0 мас. %.

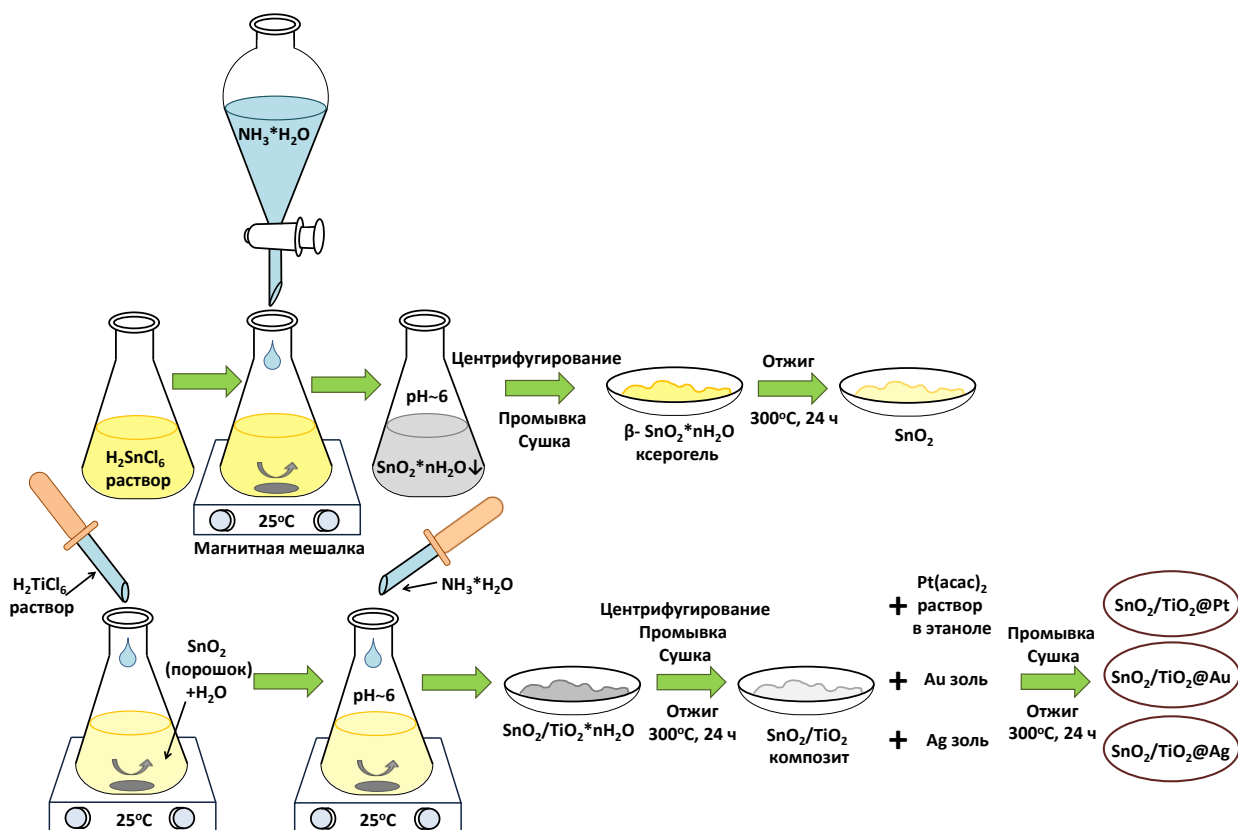


Рис.22. Схема синтеза нанокomпозитов $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, модифицированных НЧ Au, Ag и Pt.

Оптимальная температура отжига образцов (300°C) была выбрана исходя из полученных результатов исследования методом термического анализа с масс-спектральным определением газообразных продуктов (рис.23). Образцы нагревали со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 300°C , далее выдерживали при этой температуре в течение 5 ч в атмосфере воздуха. Основные изменения наблюдаются до достижения температуры 300°C , включительно, и потеря массы соответствует выделению продуктов окисления органических компонентов: воды ($m/z=17, 18$) и углекислого газа ($m/z=12, 44$).

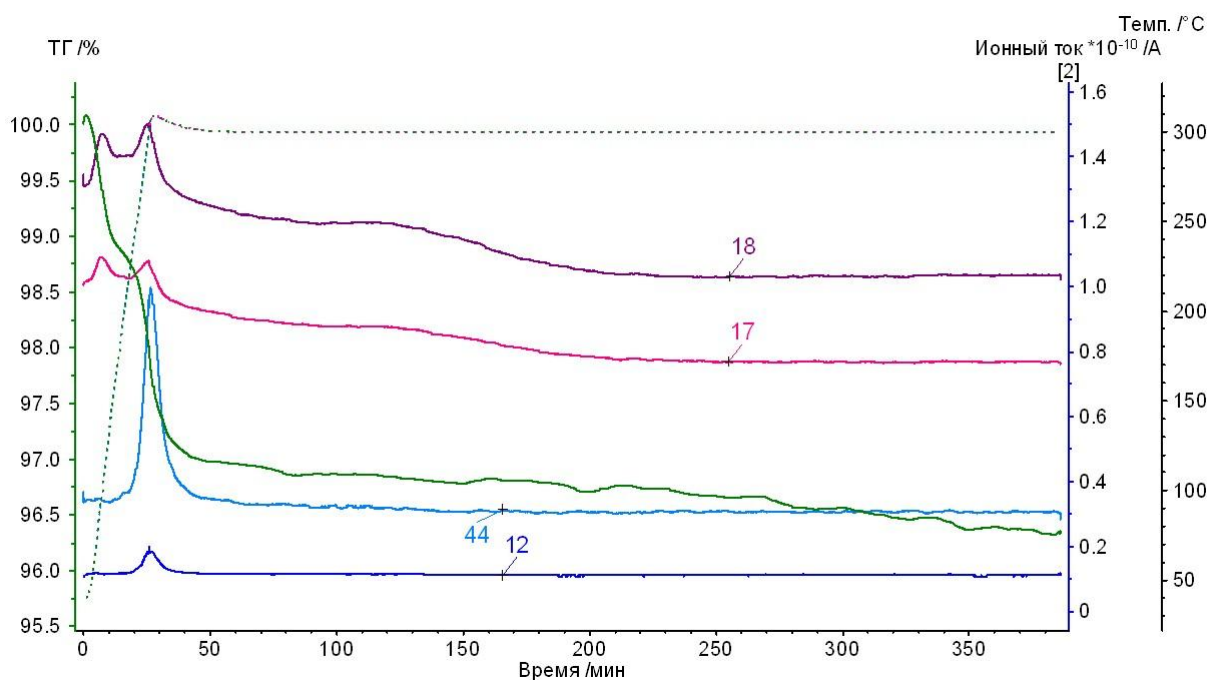


Рис.23. Кривая потери массы (ТГ) и ионные токи, отвечающие выделению воды ($m/z=17$, 18) и углекислого газа ($m/z=12$, 44), при нагреве образца $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@\text{Ag}$.

2.1.6. Сенсбилизация нанокристаллических оксидов

Органо-неорганические гибридные материалы на основе нанокристаллических SnO_2 и In_2O_3 и гетероциклических комплексов RuTT и RuTP были получены путем адсорбции комплексов Ru(II) на поверхности полупроводниковых оксидов. В зависимости от выбранного метода исследования использовали различные формы материалов:

(i) в виде порошков для исследования оптических свойств, термической стабильности и реакционной способности во взаимодействии с газовой фазой. Для получения гибридных материалов в форме порошков органический комплекс растворяли в метаноле, затем 10 мкл приготовленного раствора по каплям добавляли к навеске порошка оксида SnO_2 или In_2O_3 . Для равномерного доступа раствора к поверхности оксидной матрицы пасту перемешивали стеклянной палочкой. Полученную пасту сушили при комнатной температуре, добавление каждой последующей порции раствора проводили после полного испарения растворителя. Концентрацию раствора подбирали таким образом, чтобы содержание [Ru] в гибридном материале составляло 0.5 масс.% по отношению к катиону [Sn] или [In].

(ii) в виде толстых пленок на специально разработанных микроэлектронных чипах для исследования фотоэлектрических и сенсорных свойств: диэлектрическая подложка из

Al_2O_3 ($0.9 \times 0.9 \times 0.25$ мм посредством платиновых проволок закреплена к металлической основе (рис.24), с двух сторон подложки расположены платиновые контакты для измерения сопротивления материала (сверху) и платиновый меандр для термического нагрева (снизу).

Навеску нанокристаллического порошка SnO_2 или In_2O_3 перемешивали в ступке с органическим связующим α -терпинеолом ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, Merck). Полученную пасту наносили на диэлектрическую подложку чипа, затем сушили при $T = 50^\circ\text{C}$ в течение 24 ч и отжигали при $T = 300^\circ\text{C}$ в течение 5 ч в потоке сухого воздуха. Затем подготовленный раствор гетероциклических комплексов $\text{Ru}(\text{II})$ наносили на отожжённые толстые плёнки, после чего оставляли сушиться при $T = 50^\circ\text{C}$ в течение 12 ч. Для получения толстых плёнок на основе нанокомпозитов $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@\text{M}$, где $\text{M} = \text{Pt}, \text{Au}, \text{Ag}$, использовали аналогичную технологию приготовления пасты с последующим отжигом.

Толщина плёнок, оцененная методом сканирующей электронной микроскопии, составила 110 ± 10 мкм. Толстая пленка после отжига в потоке сухого воздуха при $T = 300^\circ\text{C}$ в течение 3 ч остаётся пористой и состоит из агломерированных и спекшихся зёрен, размером около 80–100 нм.

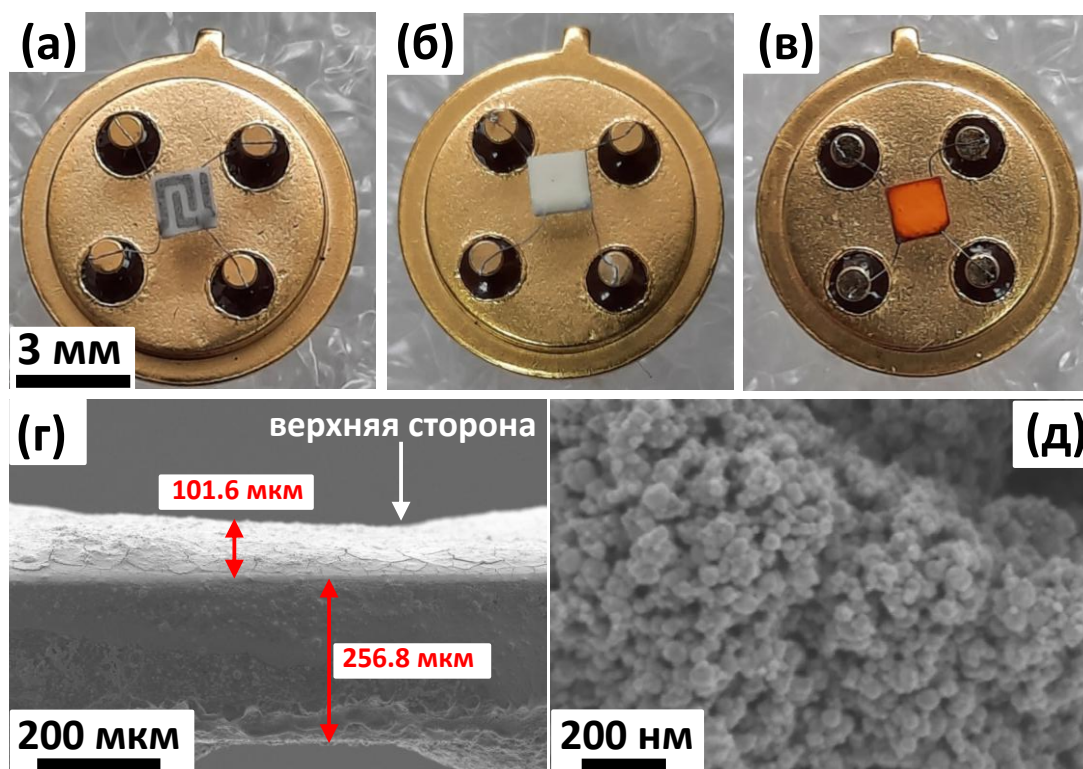


Рис. 24. Измерительный чип (а) до и (б) после нанесения на подложку толстой пленки полупроводника; (в) после сенсibilизации гетероциклическим комплексом $\text{Ru}(\text{II})$; изображение СЭМ толстой плёнки, нанесенной на подложку, (г) вид сбоку и (д) вид сверху.

2.2. Методы исследования состава и микроструктуры

2.2.1. Рентгеновская дифракция

Фазовый состав синтезированных образцов исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07 с монохроматическим излучением ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Съёмку проводили в диапазоне углов $2\theta = 10\text{-}70^\circ$ с шагом 0.1° . Фазовый состав определяли с использованием программного обеспечения STOE WinXPOW v.1.04 на основе базы данных ICDD PDF. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Шеррера:

$$d_s = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (36),$$

где d_s — средний размер ОКР, β — ширина дифракционного максимума на половине высоты, λ — длина волны рентгеновского излучения, θ — дифракционный угол, соответствующий максимуму пика, $k = 0.9$. Величину β определяли с учётом приборного уширения по формуле:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{набл}}^2 - \beta_{\text{пр}}^2} \quad (37),$$

где $\beta_{\text{набл}}$ — определяемая по дифрактограмме ширина пика на половине высоты, а $\beta_{\text{пр}}$ — приборное уширение (0.085°).

2.2.2. Низкотемпературная адсорбция азота

Измерение удельной площади поверхности $S_{\text{уд}}$ нанокристаллических оксидов металлов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Chemisorb 2750 (Micromeritics, США). На этапе пробоподготовки образцы массой 80-100 мг, помещённые в проточную стеклянную пробирку, нагревали до 200°C в течение 1 ч в потоке гелия со скоростью 50 мл/мин. После охлаждения пробирки до комнатной температуры проводили измерения в потоке газовой смеси N_2/He (30 об% N_2) со скоростью 12 мл/мин, а саму пробирку охлаждали путём погружения в жидкий азот. Количество адсорбированного азота из газовой смеси рассчитывали по изменению показаний детектора по теплопроводности. Площадь поверхности, доступную для адсорбции, рассчитывали по модели BET (Brunauer, Emmett, Teller). Распределение пор по размерам определяли с использованием модели ВЖН (Barrett-Joyner-Halenda) на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, США).

2.2.3. Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия (ПЭМ и СЭМ)

Микроструктура полученных образцов была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения на микроскопе Libra 200 (Zeiss, Германия) с катодом с термополевой эмиссией при ускоряющем напряжении 200 кВ. Изображения были получены с использованием CCD камеры Ultra Scan 4000 (Gatan Inc., США). Контрастирование проводили с использованием темнопольного и светлопольного режима. Анализ состава проводили методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDX) с использованием анализатора X-Max 80T (Oxford Instruments, Великобритания). Исследования проведены к.х.н. Гаршевым А.В. Изображения ПЭМ нанокompозитов SnO₂/TiO₂ были получены на приборе JEM-2010 (JEOL) с ускоряющим напряжением 200 кВ к.х.н. Герасимовым Е. Ю. в институте Катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск.

Размер и форму НЧ Au и Ag анализировали с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO 912AB Omega (Zeiss, Германия). Изображения обрабатывали с помощью программного обеспечения ImageJ (NIH). Исследования проведены к.т.н. Абрамчуком С.С. и Максимовым С.В. в центре коллективного пользования МГУ имени М.В.Ломоносова.

Для исследования морфологии нанокристаллических оксидов металлов и сенсibilизированных композитов, оценки степени заполнения поверхности оксидной матрицы гетероциклическими комплексами Ru(II) и для определения состава поверхности было проведено исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с рентгеновским спектральным микроанализом (РСМА) и картирование распределения элементов на поверхности образцов. Исследования проводили на микроскопе Zeiss NVision 40 (Carl Zeiss, Германия), оснащенным анализатором X-Max (Oxford Instruments, Великобритания) с термоэмиссионным источником и ускоряющим напряжением 30 кВ. Исследования проводили на образцах, нанесенных на измерительные чипы (рис.24). Исследования проведены к.х.н. Баранчиковым А.Е. и к.х.н. Платоновым В.Б. в ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН.

2.2.4. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА)

Элементный состав композитных материалов был исследован методом рентгенофлуоресцентного анализа. Съёмку производили на спектрометре M1 Mistral (Bruker) с напряжением трубки 50 кВ. Время накопления сигнала с анализируемого

участка диаметром 1.5 мм составляло 1 минуту, при этом для каждого образца было исследовано по 4 участка. Количественный состав был определён с использованием собственных калибровочных данных прибора.

2.2.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) использовали для анализа химического состояния элементов на поверхности нанокompозитов. Исследование проводили на спектрометре Omicron ESCA+ (Германия) с монохроматическим алюминиевым анодом ($AlK\alpha$, $E = 1486,6$ эВ) с использованием нейтрализатора (шаг развёртки по шкале энергий связи 0.1 эВ/с, энергия пропускания 20 эВ). Спектры обрабатывали с помощью пакета программ UNIFIT. Калибровку положений пиков по шкале энергии связи проводили относительно РФЭ спектра $C1s$ (285.0 эВ), соответствующего поверхностным углеродным загрязнениям. Аппроксимацию пиков осуществляли сверткой функций Гаусса и Лоренца с одновременной оптимизацией параметров фона.

2.2.6. Термогравиметрия с масс-спектральным анализом (ТГ-МС)

Для определения оптимальной температуры отжига нанокompозитов и для оценки термической устойчивости гибридных материалов было проведено исследование методом термогравиметрии на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449. Газообразные продукты, выделяющиеся при нагреве образцов, были идентифицированы по показаниям ионного тока на масс-спектрометре QMS-409. Образцы нагревали до $T = 500^\circ\text{C}$ со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в токе воздуха (30мл/мин). Для определения температуры отжига использовали программу с изотермой при 300°C , скорость нагрева от комнатной до целевой температуры составляла $3^\circ\text{C}/\text{мин}$.

2.2.7. Термопрограммируемое восстановление водородом (ТПВ- H_2)

Методом термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ- H_2) анализировали окислительные центры на поверхности синтезированных нанокompозитов. Исследования проводили на приборе Chemisorb 2750 (Micromeritics, США). Образцы нагревали до 900°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в проточной кварцевой пробирке, через которую пропускали газовую смесь H_2 (8 об%)/Ar со скоростью потока 50 мл/мин.

2.2.8. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

Парамагнитные центры на поверхности гибридных материалов были исследованы методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на спектрометре Bruker ELEXSYS-580 (Bruker, США). Для уменьшения термического вклада в уширение сигнала спектры ЭПР были записаны при температуре 110 К, чувствительность составляла $\sim 10^{10}$ спин/Гс. Значения g-факторов и концентрации спиновых центров рассчитаны по стандартным образцам Mn^{2+} и $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, соответственно. Исследования и обработка спектров были проведены д.ф.-м.н., проф. Константиновой Е. А. на физическом факультете МГУ.

2.2.9. ИК-Фурье спектроскопия

Для исследования состава и структурных фрагментов органических красителей на поверхности полупроводниковых оксидов было проведено исследование методом ИК спектроскопии. Спектры были получены на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием Frontier (Perkin Elmer, США) в режиме пропускания в диапазоне $4000-400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} . Для съемки спектров была использована методика прессования образца с прозрачным для ИК области материалом – KBr (Aldrich, для спектроскопии). Порошок исследуемого образца (0.3-0.5 мг) тщательно перемешивали с 50 мг порошка KBr в агатовой ступке и прессовали в пресс – форме в виде таблеток толщиной ~ 0.5 мм и диаметром 7 мм. Базовую линию снимали предварительно с чистого бромида калия.

Реакционная способность нанокompозитов при взаимодействии с газовой фазой была исследована *in-situ* на ИК спектрометре с приставкой диффузного отражения (DRIFTS). Приставка оснащена нагреваемой проточной ячейкой HC900 (Pike Technologies, США) с окном из ZnSe. Спектры регистрировали в диапазоне $4000-1000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} и накоплением 30 сканов. Порошки (30 мг) помещали в тигли из оксида алюминия (диаметр 5 мм). Общий поток газовой смеси составлял 100 мл/мин, в качестве газ-носителя использовали очищенный сухой воздух из генератора чистого воздуха. Для очистки поверхности от адсорбированных газовых молекул образцы предварительно нагревали в потоке сухого воздуха в течение 1 ч при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ в случае гибридных материалов и при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ в случае нанокompозитов.

2.2.10. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Кристаллическая структура синтезированных образцов также была изучена методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Исследования были проведены на спектрометре i-Raman Plus (BW Тек, США), оснащенным микроскопом ВАС 151С.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали в диапазоне 90 – 1800 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. В качестве источника излучения был использован лазер с длиной волны 532 нм.

2.2.11. Спектроскопия поглощения в УФ и видимом диапазоне

Метод электронной спектроскопии поглощения был использован для определения областей поглощения гетероциклических комплексов Ru(II) и сенсibilизированных полупроводниковых оксидов в ультрафиолетовом и видимом диапазоне спектра. Спектры поглощения гетероциклических комплексов Ru(II) в метаноле, а также золь НЧ Au и Ag были получены на спектрометре Varian Cary 50 (Varian, США) в диапазоне 200-700 нм с шагом 1 нм с предварительным вычитанием базовой линии. Длина оптического пути кварцевой кюветы составляла 10 мм. Спектры поглощения порошков полупроводниковых оксидов и гибридов были получены в режиме диффузного отражения в диапазоне 200-700 нм на спектрометре Lambda-950 (Perkin-Elmer, США). Материал WS-1-SL Spectralon (Labsphere, США) использовали в качестве стандарта диффузного отражения для калибровки. Образцы помещали в специальную ячейку и покрывали кварцевым стеклом.

2.2.12. Спектральная зависимость фотопроводимости

Измерения спектральной зависимости фотопроводимости проводили в диапазоне 350–700 нм с использованием галогенной лампы в качестве источника белого света и монохроматора МДР-206 для получения излучения с узкой спектральной полосой. Для измерений использовали толстые плёнки, сформированные на чипах (рис.24). Образцы предварительно хранили в темноте в течение 4-5 часов для достижения стационарного состояния сопротивления. Время освещения для каждой длины волны составляло 1 мин, после чего следовал этап релаксации проводимости материала до исходного стационарного значения в темновых условиях. Электропроводность образцов измеряли электрометром Keithley 6517A. Для расчета фотопроводимости использовалось следующее уравнение:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma(\lambda) - \sigma_0}{\sigma_0} \quad (38),$$

где $\sigma(\lambda)$ – проводимость толстой пленки после 1 мин освещения с соответствующей длиной волны; σ_0 – проводимость толстой пленки в стационарном состоянии в темновых условиях.

2.2.13. Исследование электрофизических и сенсорных свойств

Электрофизические и сенсорные свойства гибридных материалов и нанокompозитов исследовали методом *in situ* измерения электропроводности толстых пленок на чипах в проточной ячейке. Процесс подготовки образцов для сенсорных измерений изложен в подразделе 2.1.6. Схема установки для сенсорных измерений представлена на рис. 25. Электропроводность измеряли по постоянному току с помощью электронного модуля (10), обеспечивающего управление нагревом сенсора и высокоточное измерение сопротивления чувствительного слоя. Сенсоры помещали в специальные гнёзда, находящиеся в герметичной светонепроницаемой проточной камере из тефлона (3).

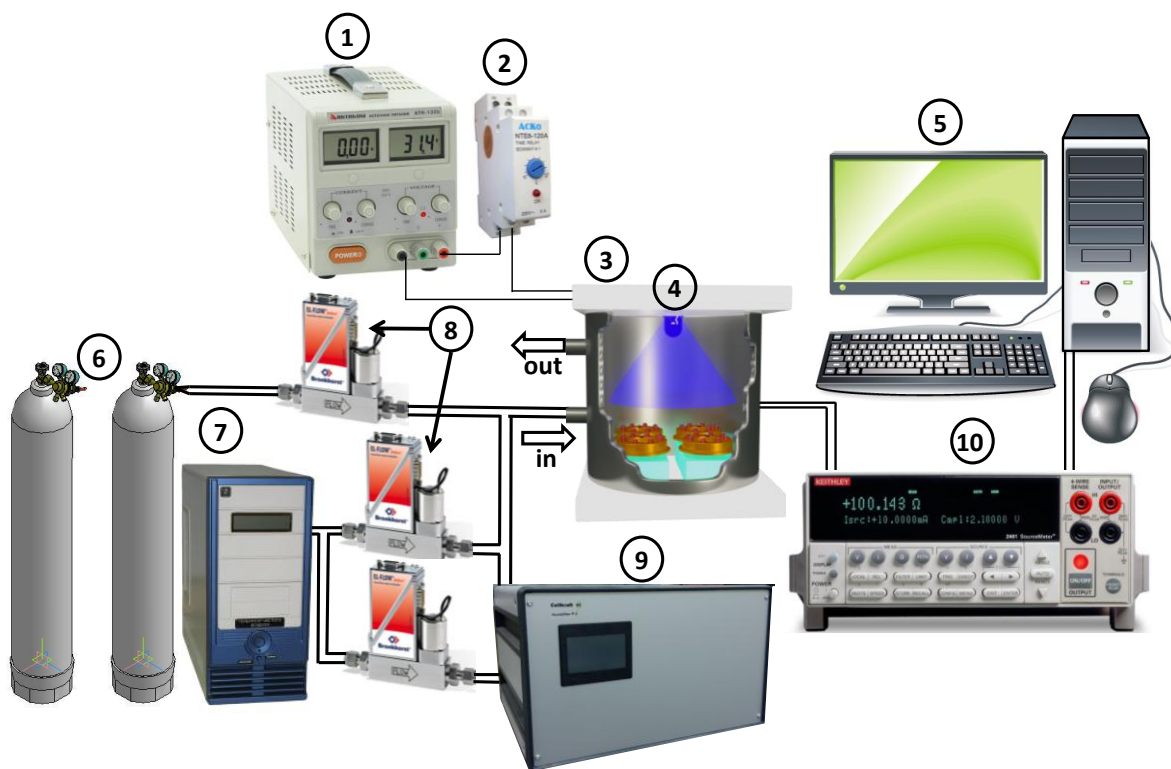


Рис.25. Схема установки для сенсорных измерений. (1) блок питания постоянного тока QJ2002C (Ningbo JiuYuan Electronic, Китай); (2) Реле времени РЭВ-114 (Новатэк-Электро, Россия); (3) Тефлоновая герметичная светонепроницаемая камера; (4) Светодиод (Epileds Co. Китай); (5) Персональный компьютер; (6) Поверочные газовые смеси (Мониторинг, Россия); (7) Генератор чистого воздуха («Химэлектроника», Россия); (8) Регуляторы расхода газа (РРГ-12, Элточприбор, Россия); (9) Увлажнитель; 10 – электронный модуль, обеспечивающий управление нагревом сенсора и высокоточное измерение сопротивления чувствительного слоя.

Для измерений использовали поверочные газовые смеси – ПГС (6), с концентрациями в пределах ПДК рабочей зоны согласно государственному санитарно-

эпидемиологическому нормированию РФ [224] (табл.7). Газовые смеси с заданной концентрацией получали путём разбавления ПГС сухим воздухом из генератора чистого воздуха (7). Для управления потоками газов, поступающих в камеру, использовали электронные формирователи газового потока РРГ-12 (8). С помощью измерителя влажности ИВТМ-7 контролировали величину относительной влажности на выходе из камеры. Во всех измерениях скорость потока газовой смеси через камеру составляла 100 мл/мин. С помощью программного обеспечения задавали программу, автоматически контролирующую потоки входных газов по расписанию.

Таблица 7. Поверочные газовые смеси - ПГС, использованные для сенсорных измерений.

ПГС (в N₂)	Концентрация, используемая в сенсорных измерениях, ppm	Величина ПДК рабочей зоны, ppm
NO ₂	0.25; 0.5; 1.0; 2.0	1.06
NO	0.5; 1.0; 2.0; 4.0	4.0
NH ₃	20.0; 50.0	28.7
CO	20.0; 50.0	17.5
H ₂ S	2.0	7.0
SO ₂	10.0	3.8
HCHO	0.12; 0.25; 0.5; 1.0; 2.0	0.4
C ₆ H ₆	0.5; 1.0; 2.0; 4.0	4.7
(CH ₃) ₂ C(O)	2.0; 4.0; 8.0; 10.0	82.8
CH ₃ OH	2.0; 4.0; 8.0; 10.0	3.8

Исследования сенсорных свойств гибридных материалов проводили при комнатной температуре в условиях периодической подсветки. В качестве источника освещения использовали маломощный синий светодиод (4) ($\lambda_{\text{макс}} = 470$ нм, $P = 8$ мВт/см²), расположенный на расстоянии 2 см от сенсоров. Питание светодиода подавали от источника постоянного тока (1). Освещение сенсоров осуществляли в периодическом режиме с длительностью включения и выключения светодиода по 2 минуты с помощью

автоматического реле (2). Сенсорные свойства нанокомпозитов исследовали при термическом нагреве в диапазоне от 25 до 300 °С с шагом 50 °С в темновых условиях, а также при подсветке красным ($\lambda_{\text{макс}} = 630$ нм), зелёным ($\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм), синим ($\lambda_{\text{макс}} = 470$ нм) и УФ ($\lambda_{\text{макс}} = 365$ нм) светодиодами. Спектры эмиссии использованных в работе светодиодов представлены на рис.26.

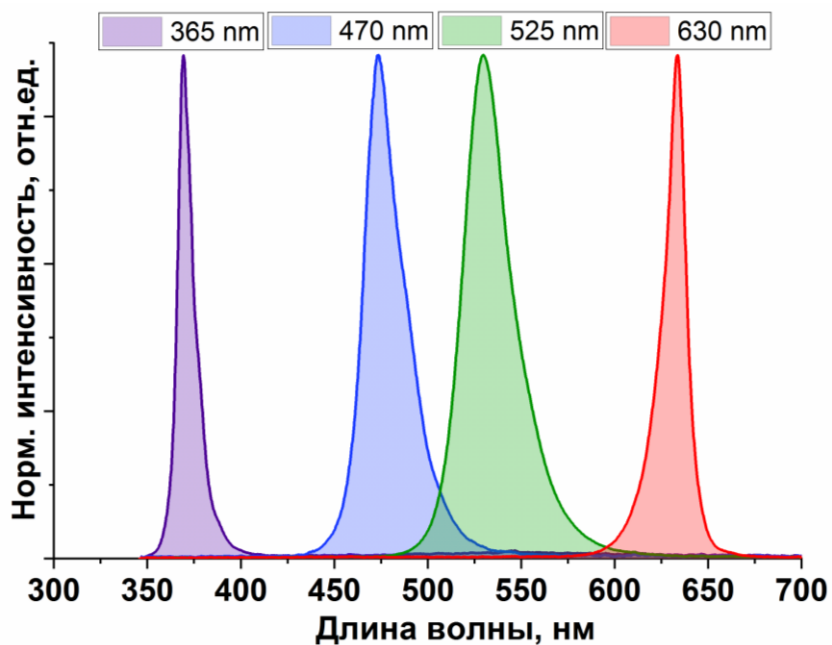


Рис.26. Спектры эмиссии светодиодов, использованных для фотоактивации сенсорных измерений.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Органо-неорганические гибридные материалы¹

3.1.1. Фазовый состав и параметры микроструктуры нанокристаллических оксидов металлов

Согласно данным рентгеновской дифракции синтезированные порошки нанокристаллических оксидов металлов являются однофазными. Дифрактограмма SnO_2 отвечает фазе с тетрагональной структурой рутила (ICDD № 41-1445), а дифрактограмма In_2O_3 – фазе с кубической структурой биксбиита (ICDD № 6-416) (рис. 27).

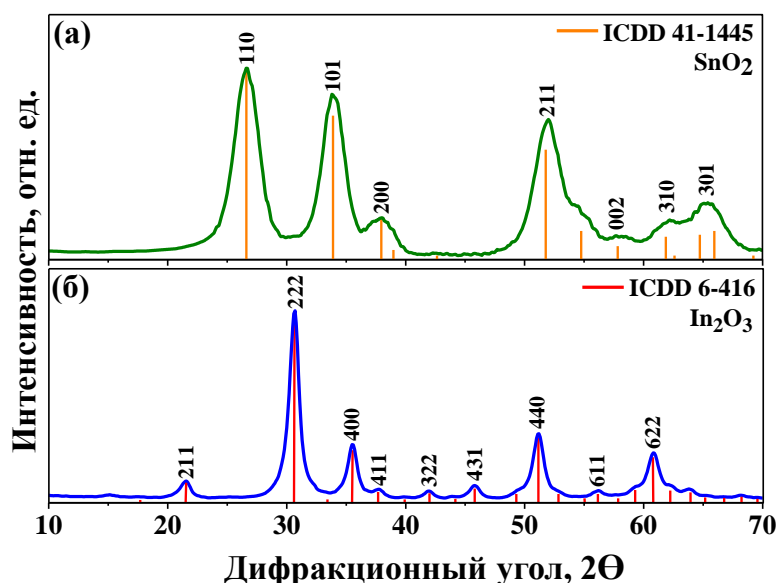


Рис.27. Дифрактограммы нанокристаллических SnO_2 и In_2O_3 .

На рис. 28 представлены спектры комбинационного рассеяния (КР) нанокристаллических SnO_2 и In_2O_3 . В спектре образца SnO_2 наблюдаются три характерные моды при 480.5, 631.0 и 772.8 cm^{-1} , которые соответствуют колебательным модам E_g , A_{1g} и B_{2g} , соответственно [225, 226]. Моды A_{1g} и B_{2g} связаны с симметричным и асимметричным растяжением связи Sn–O ортогонально оси c . Трансляционная мода E_g связана с колебанием анионов кислорода вдоль оси c [225, 226]. Мода колебаний B_{1g} (137

¹ При подготовке данного раздела использованы статьи автора:

1. Rumyantseva, M.; Nasriddinov, A.; Vladimirova, S.; Tokarev, S.; Fedorova, O.; Krylov, I.; Drozdov, K.; Baranchikov, A.; Gaskov, A. Photosensitive Organic-Inorganic Hybrid Materials for Room Temperature Gas Sensor Applications // *Nanomaterials*, 2018, 8(9), 671.
2. Nasriddinov, A.; Rumyantseva, M.; Shatalova, T.; Tokarev, S.; Yaltseva, P.; Fedorova, O.; Khmelevsky, N.; Gaskov, A. Organic- Inorganic Hybrid Materials for Room Temperature Light-Activated Sub-Ppm NO Detection // *Nanomaterials*, 2019, 10(1), 70.
3. Tokarev, S.; Rumyantseva, M.; Nasriddinov, A.; Gaskov, A.M.; Moiseeva, A.A.; Fedorov, Y.V.; Fedorova, O.; Jonusauskas, G. Electron injection effect in In_2O_3 and SnO_2 nanocrystals modified by ruthenium heteroleptic complexes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020, 22, 8146–8156.

см⁻¹) может быть обусловлена размерным эффектом, т.к. она проявляется только в спектрах нанокристаллического SnO₂ в диапазоне 100–184 см⁻¹ [227].

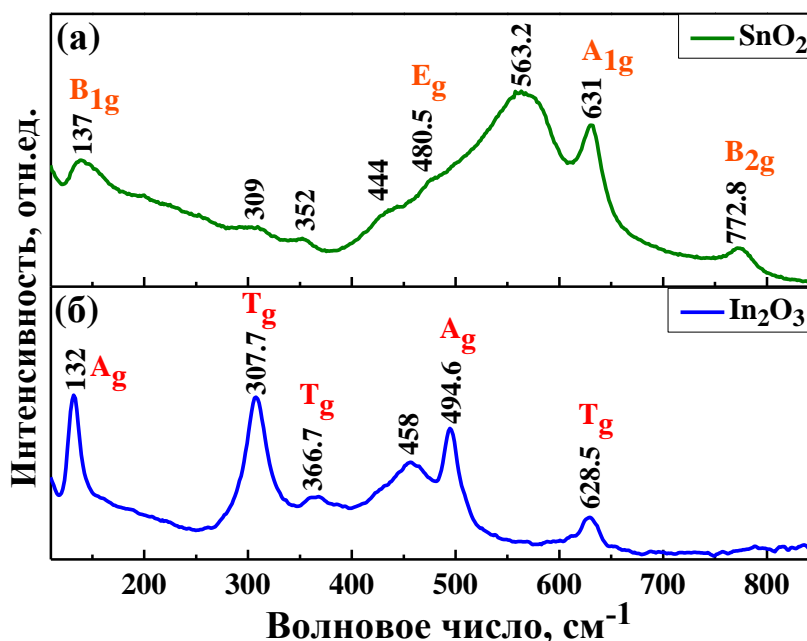


Рис.28. Спектры комбинационного рассеяния нанокристаллических SnO₂ и In₂O₃.

J. Zuo с соавторами изучали размерные эффекты в наночастицах SnO₂ [228]. Они показали, что помимо характерных колебательных мод объемного кристалла SnO₂, спектр комбинационного рассеяния нанокристаллического SnO₂ имеет две дополнительные полосы комбинационного рассеяния при 358 (B₁) и 572 см⁻¹ (B₂). Полоса B₂ соответствует поверхностным модам, она очень чувствительна к размерным изменениям кристаллитов SnO₂ и может быть связана с возникновением запрещенных по симметрии колебаний из-за нарушения дальнего порядка в системах меньшей размерности. Поэтому уменьшение размера кристаллитов приводит к формированию высокодефектного поверхностного слоя, вклад которого будет наибольшим для материалов в наноразмерном состоянии [229]. Таким образом, широкая полоса при 563.2 см⁻¹ соответствует поверхностным модам, связанным с кислородными вакансиями нанокристаллического SnO₂ со структурой касситерита [229–232]. С другой стороны, малый размер и поверхностные дефекты наночастиц SnO₂ могут положительно сказаться на газовой чувствительности сенсора. Это предположение было экспериментально подтверждено авторами работы [233], где было показано, что относительная интенсивность поверхностных мод $KP I_S/I_V$, принятая как отношение суммы их интенсивностей I_S к интенсивности моды A_{1g} (I_V), демонстрирует наилучшую линейную корреляцию с величиной сенсорного отклика нанокристаллического SnO₂ при детектировании CO.

Изменение локальной симметрии кристалла приводит к изменению некоторых компонентов тензора поляризуемости даже для запрещенных мод колебаний [230]. Поэтому, как показано в работе [229], ИК-активная колебательная мода A_{2u} и запрещенные моды КР могут перейти в активные моды КР. В этом случае моды колебаний при 309 и 352 см^{-1} (E_u) и полоса при 444 (B_{1u}) связаны с преобразованием ИК в активные моды КР.

Характерные моды колебаний КР, соответствующие объемно-центрированной кубической ячейке In_2O_3 , наблюдаются при 132.0 , 307.7 , 366.7 , 494.6 и 628.5 см^{-1} , и их положение согласуется с ранее опубликованными данными [234-236]. Пик при 132.0 см^{-1} относится к колебанию связи In-O в структурных единицах $[\text{InO}_6]$, пик при 307.7 см^{-1} обусловлен деформационными колебаниями октаэдров δ - $[\text{InO}_6]$, пики при 494.6 и 628.5 см^{-1} относятся к валентным колебаниям октаэдров ν - $[\text{InO}_6]$, а пик при 366.7 см^{-1} – к валентным колебаниям связей In-O-In [237-239]. Широкий пик при 458 см^{-1} , вероятно, имеет ту же природу, что и широкая полоса SnO_2 при 563 см^{-1} , соответствующая локальным структурным дефектам из-за малого размера частиц нанокристаллического In_2O_3 [240].

На рис. 29 (а, б) представлены изображения ПЭМ и распределение частиц по размерам для нанокристаллических оксидов SnO_2 и In_2O_3 . Полученные средние размеры $d_{\text{ПЭМ}}$ частиц, имеющих близкую к сферической форму, хорошо согласуются со средними размерами кристаллитов, оценёнными по формуле Шеррера (табл. 8). На рис. 29 (в, г) показаны изображения СЭМ толстых пленок на основе SnO_2 и In_2O_3 , сенсibilизированных гетероциклическими комплексами Ru(II) . Все образцы гибридных материалов обладают похожей морфологией, являются пористыми и состоят из агломерированных и спёкшихся зёрен размером около 80 – 100 нм .

Распределение гетероциклического комплекса Ru(II) по поверхности плёнок SnO_2 и In_2O_3 изучали методом EDX-картирования по распределению катионов (рис. 29 д, е). Для гибридных материалов обнаружены протяженные области с равномерным распределением молекул фотосенсibilизатора по поверхности полупроводникового оксида. Результаты анализа элементного состава поверхности гибридных композитов показали, что содержание рутения по отношению к катиону (Sn или In) полупроводникового оксида составляет примерно 0.5% масс.

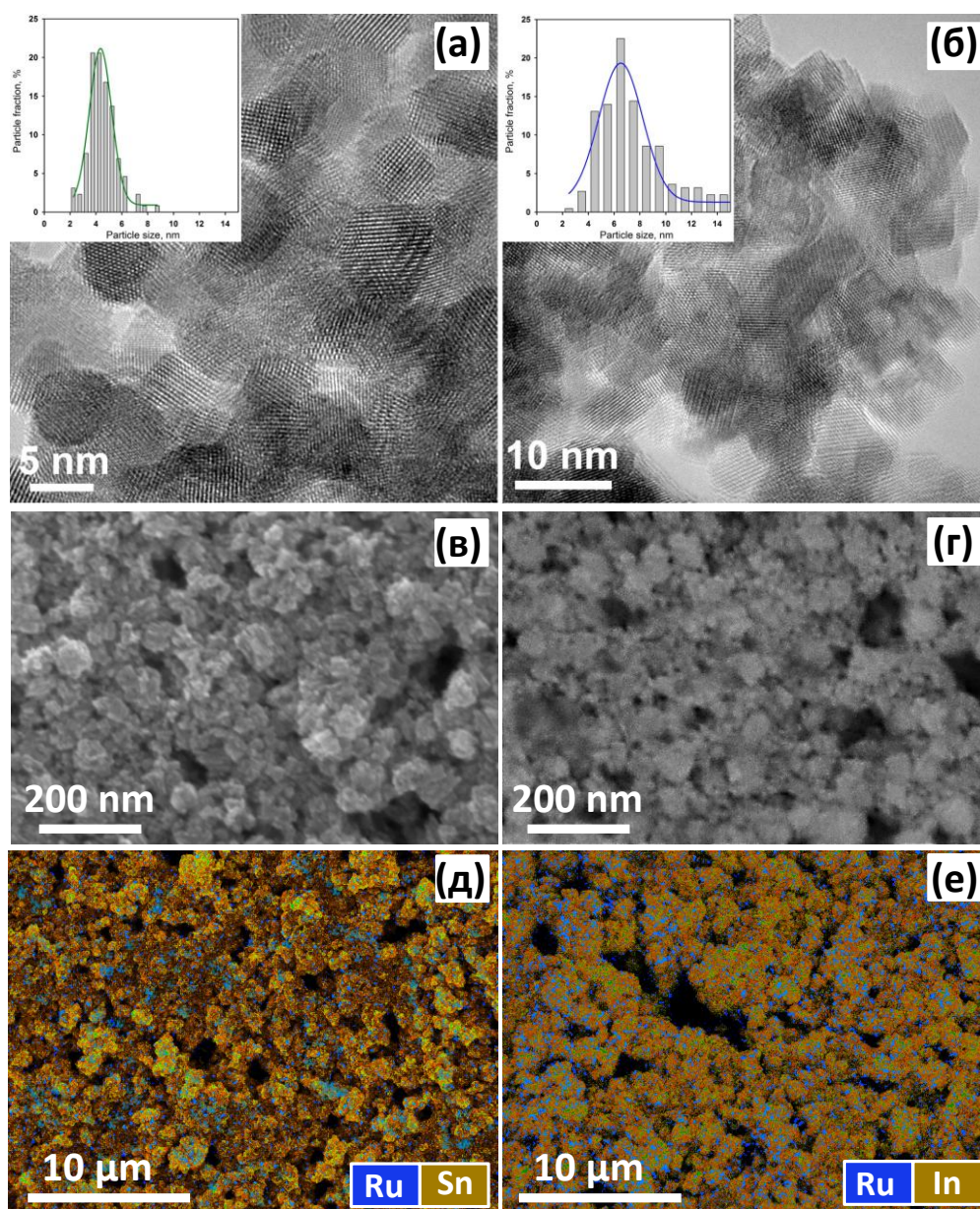


Рис.29. Изображения наночастиц SnO_2 (а) и In_2O_3 (б), полученные методом ПЭМ высокого разрешения; изображения толстых плёнок SnO_2 (в) и In_2O_3 (г), полученные методом СЭМ (в, г); карты распределения элементов на поверхности гибридных толстых пленок SnO_2+RuTT (д) и $\text{In}_2\text{O}_3+\text{RuTT}$ (е), полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

Кривые адсорбции-десорбции азота для нанокристаллических SnO_2 и In_2O_3 (рис. 30) относятся к IV типу. Появление гистерезиса является признаком необратимой капиллярной конденсации. Гистерезис нанокристаллического SnO_2 имеет тип H1, свидетельствующий о пространственно упорядоченной пористой структуре, имеющей минимальную связь между соседними порами. Изотерме адсорбции-десорбции азота для нанокристаллического In_2O_3 характерен тип H2а, что указывает на то, что распределение

пор по размерам является широким по сравнению с распределением размеров порешейков, что приводит к крутой ступени десорбции на изотерме [241]. Для In_2O_3 средний размер пор, определённый по модели ВЖН, составляет 3–4 нм. В кривой распределения пор по размерам SnO_2 (рис. 31) можно выделить два максимума, соответствующие 3–5 нм и 70–80 нм. Сравнивая размеры частиц и диаметры пор можно предположить, что для образца In_2O_3 поры, образованные кристаллитами, вносят основной вклад, а для SnO_2 максимальный объем приходится на крупные поры, образованные агломератами.

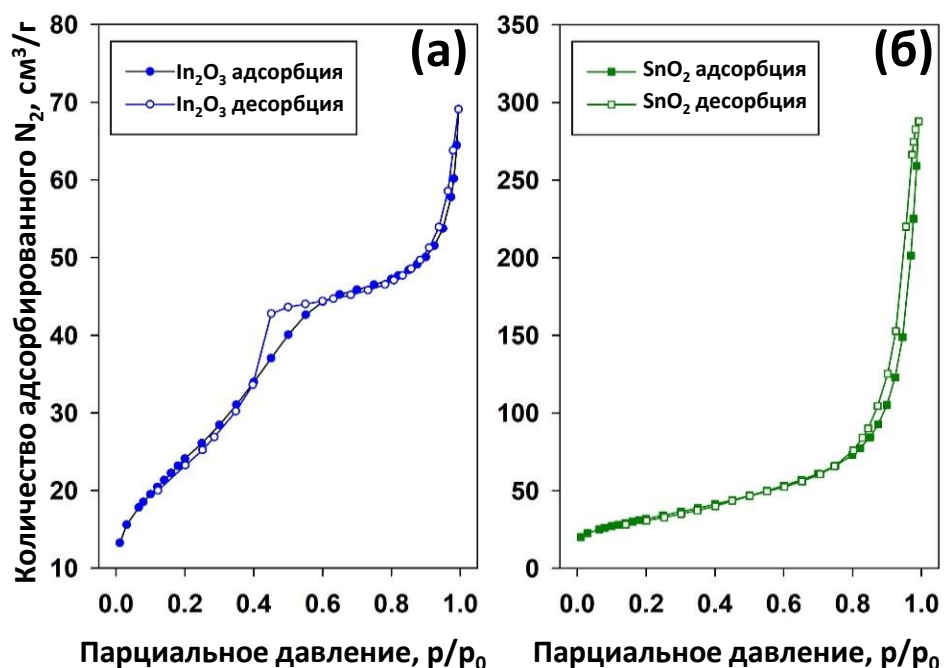


Рис.30. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 для нанокристаллических порошков In_2O_3 (а) и SnO_2 (б).

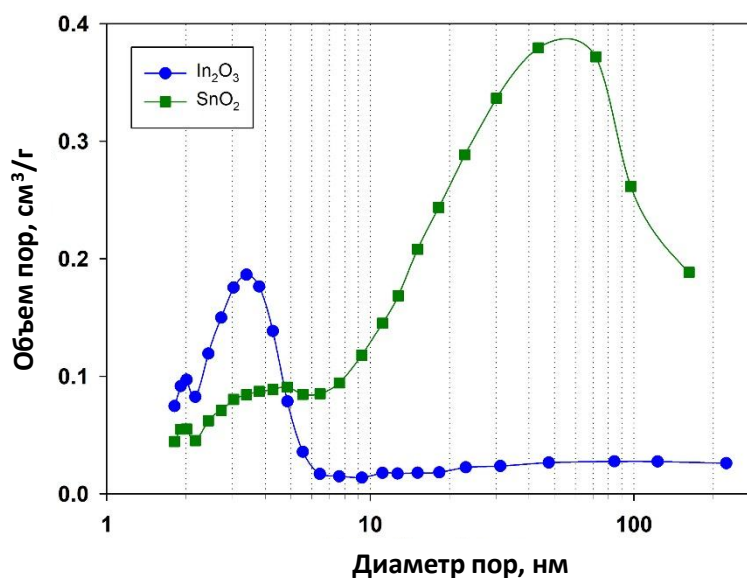


Рис.31. Распределение пор по размерам (ВЖН) для нанокристаллических порошков In_2O_3 и SnO_2 .

Характеристики микроструктуры исследованных полупроводниковых оксидов, представлены в табл. 8.

Таблица 8. Фазовый состав и параметры микроструктуры нанокристаллических полупроводников SnO_2 и In_2O_3 .

Образец	Фазовый состав	$d_{ОКР}$, нм	$d_{ПЭМ}$, нм	$S_{уд}$, м ² /г	Средний диаметр пор, нм
SnO_2	SnO_2	4.1 (110) 4.3 (101)	4 ± 1	115 ± 5	3-5; 70-80
In_2O_3	In_2O_3	7.3 (222) 7.0 (440)	7 ± 2	84 ± 4	3-4

3.1.2. Оптические свойства комплексов Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина

В октаэдрическом поле в результате расщепления d-орбиталей рутения и их перекрывания с π^* - разрыхляющими орбиталями лиганда образуются высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) и низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) (рис. 32). При этом уровень ВЗМО в основном локализуется на занятых d-орбиталях металла, а уровень НСМО - на разрыхляющих орбиталях лиганда. Следовательно, возбуждение и переход электрона от ВЗМО к НСМО называется переносом заряда с

металла на лиганд (MLCT - metal-to-ligand charge transfer). Полоса переноса заряда MLCT чаще всего соответствует видимой области спектрального диапазона, поэтому представляет собой наиболее важную характеристику в случае использования молекулы красителя в качестве фотосенсибилизатора [242].

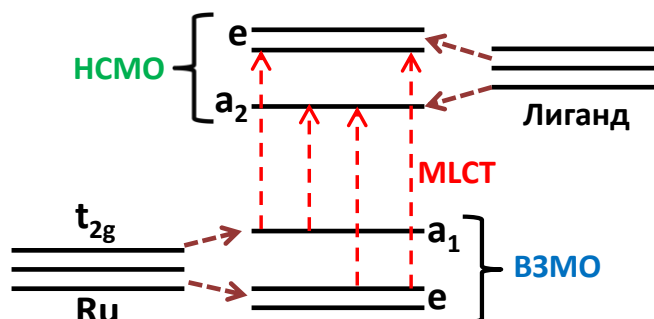


Рис.32. Схема расположения молекулярных орбиталей и вероятные пути переноса заряда MLCT в комплексном соединении рутения.

Спектры оптического поглощения гетероциклических комплексов Ru(II) приведены на рисунке 33. Электронные переходы в этих соединениях наблюдаются как в видимой, так и в ближней УФ-области.

Широкая полоса в видимой области соответствует MLCT переходу $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (2-замещенный 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролиновый лиганд). Из-за увеличения длины π -сопряженной системы эта полоса поглощения у комплекса RuTP смещена относительно полосы RuTT в красную область. При этом она уширена из-за вероятного перекрытия MLCT и внутрилигандного переноса заряда. Максимум поглощения приходится в синюю область спектра, поэтому в настоящей работе в качестве источника возбуждения был использован синий светодиод ($\lambda_{\text{макс}} = 470$ нм). Выше по энергии наблюдается полоса при 375 нм, которая соответствует процессу внутрилигандного $\pi \rightarrow \pi^*$ переноса заряда в 2-замещенных 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролиновых лигандах (LC - ligand-centered). Эта полоса также может быть связана с d-d переходом внутри катиона (MC - metal-centered; $t_{2g}, \text{Ru} \rightarrow e_g, \text{Ru}$), однако, из-за малого молярного коэффициента экстинкции и вероятной запрещенности перехода вследствие правил отбора, его доля в интенсивности очень мала [243]. Интенсивная полоса поглощения при 287 нм соответствует полосам переходов фрагментов 1,10-фенантролина и пиридина из разных лигандов [244, 245].

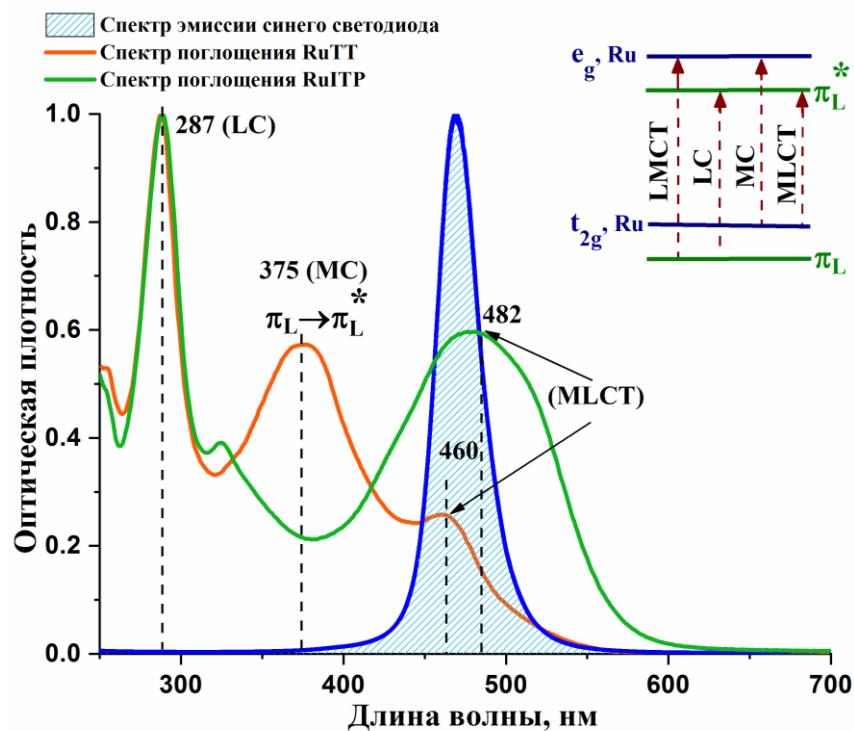


Рис.33. Спектры поглощения комплексов Ru(II) на основе производных 1*H*-имидазо[4,5-*ff*][1,10] фенантролина ($c=5 \times 10^{-5}$ M) в метаноле и спектр эмиссии светодиода.

Оптические спектры поглощения и кривые спектральной зависимости фотопроводимости сенсibilизированных нанокристаллических SnO₂ и In₂O₃ приведены на рис. 34. Результаты показывают, что чистые оксиды SnO₂ и In₂O₃ характеризуются оптической прозрачностью в видимой области спектра. Интенсивный пик в УФ-диапазоне относится к фундаментальному поглощению с электронными переходами в запрещенной зоне. В спектрах гибридных образцов широкая полоса поглощения в диапазоне 400 – 650 нм связана с рутениевым комплексом в составе материала и соответствует MLCT переходу. По сравнению со спектром комплекса RuTP, в спектрах гибридов наблюдается сдвиг на ~20 нм в коротковолновую область (синее смещение), что может быть связано с уменьшением электронной плотности на молекулах красителя вследствие переноса электронов в зону проводимости соответствующего полупроводника.

Фотопроводимость гибридных образцов (рис. 34-б) в видимой области спектра увеличивается от 650 нм и достигает максимального значения при 470–510 нм. Форма спектральных зависимостей фотопроводимости гибридов согласуется с их спектрами оптического поглощения. Это позволяет утверждать, что фотовозбуждение органического красителя сопровождается инжекцией электронов органического комплекса в полупроводниковые матрицы SnO₂ и In₂O₃.

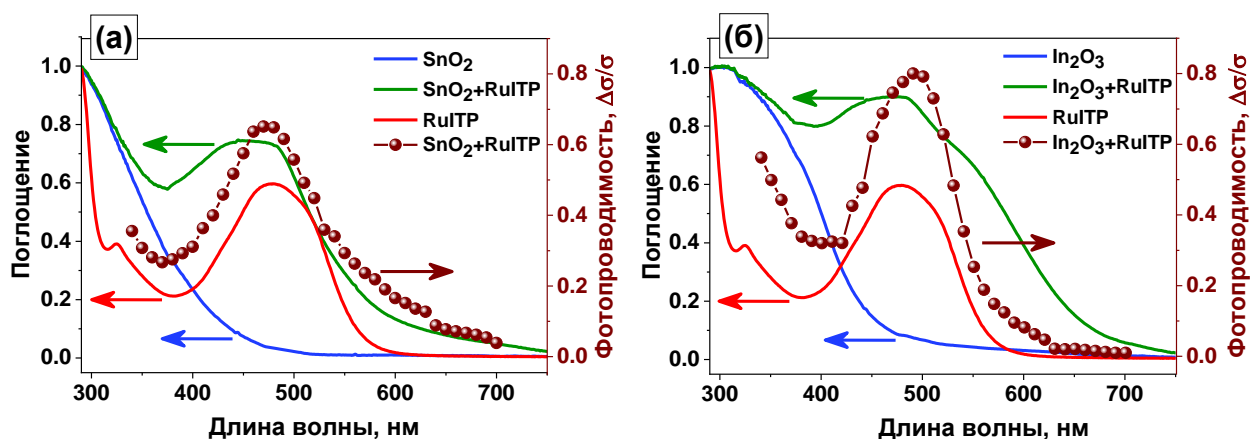


Рис.34. Кривые спектральной зависимости фотопроводимости, спектры поглощения гетероциклического комплекса, немодифицированных полупроводников и sensibilizированных образцов на основе нанокристаллического SnO_2 (а) и In_2O_3 (б).

По полученным спектрам оптического поглощения немодифицированных полупроводниковых матриц были рассчитаны величины оптической ширины запрещенной зоны путем построения кривой Таука для разрешенных прямых переходов в полупроводнике. Для этого для всех образцов был построен график зависимости $(\alpha \cdot h\nu)^2$ от энергии квантов $h\nu$, и путем экстраполяции линейного участка графика при $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ было найдено значение оптической ширины запрещенной зоны, где α – коэффициент поглощения. Для SnO_2 это значение составило 3.58 эВ, а для In_2O_3 – 2.95 эВ. Пример такого графика для образца SnO_2 приведен на рисунке 35.

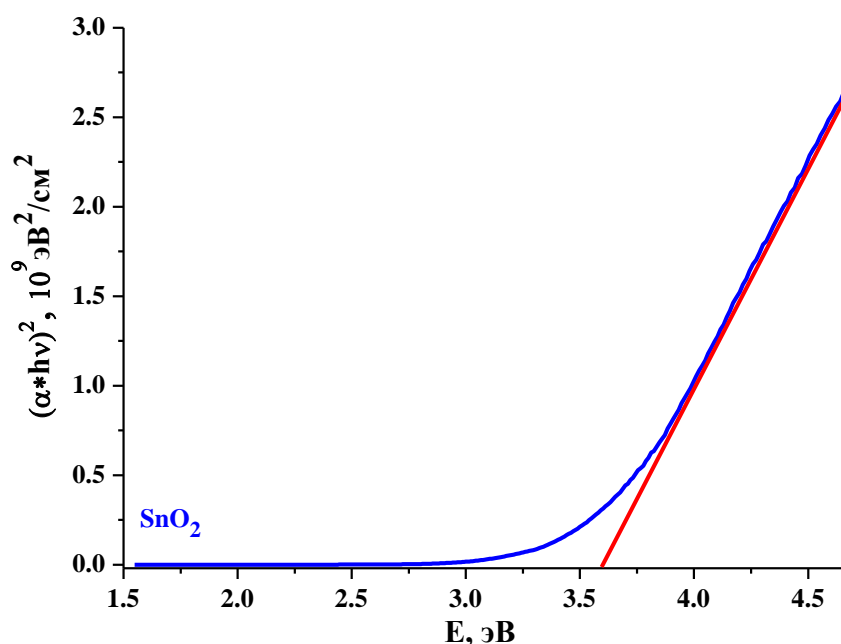


Рис.35. Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона для образца SnO_2 .

3.1.3. Оценка термической устойчивости сенсibilизированных материалов

Результаты исследования методом термогравиметрического анализа (ТГА) с масс-спектральным определением выделяющихся газообразных продуктов на примере $\text{In}_2\text{O}_3+\text{RuITP}$ представлены на рис. 36. Согласно данным ТГА, процесс термического разложения фотосенсibilизатора протекает в две стадии (рис. 36а, зеленая кривая). Первая стадия разложения наблюдается в интервале 35–150 °С с потерей массы 0.5%. Вторая стадия с потерей массы 2.8 % происходит при 290–440 °С. Сравнивая с сигналами масс-спектров (рис. 36б) CO_2 ($m/z = 12$, $m/z = 44$), H_2O ($m/z = 17$, $m/z = 18$), NO ($m/z = 30$), NO_2 ($m/z = 46$), можно сделать вывод, что первая стадия соответствует выделению физически адсорбированной воды. Вторая стадия соответствует полному экзотермическому разложению комплекса RuITP (рис. 36а, синяя кривая) при температуре выше 200 °С, которое сопровождается удалением CO_2 , H_2O , NO и NO_2 из гибридного материала. Аналогичный характер разложения при нагреве имеют и другие гибридные материалы.

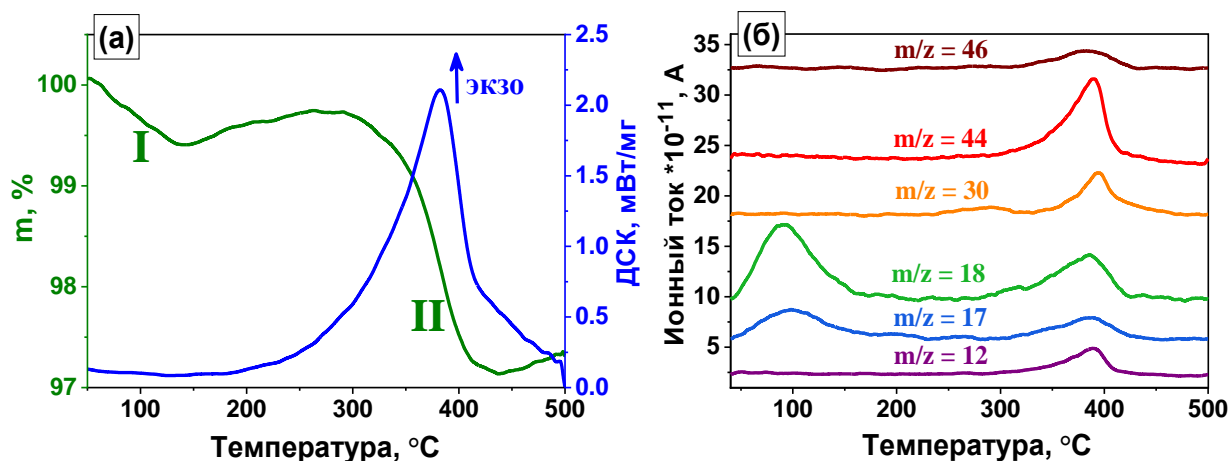


Рис.36. Кривые ТГ и ДСК (а) и масс-спектры продуктов фрагментации (б) образца $\text{In}_2\text{O}_3+\text{RuITP}$.

3.1.4. Сенсорные свойства гибридных материалов при комнатной температуре в условиях периодической подсветки

Сенсорные свойства органо-неорганических гибридных материалов были исследованы по отношению к оксидам азота NO и NO_2 при комнатной температуре в условиях периодической подсветки чувствительного слоя сенсора маломощным светодиодом синего ($\lambda_{\text{макс}} = 470$ нм) света. Подсветку сенсора осуществляли в импульсном режиме с периодами включения и выключения светодиода 2 минуты, соответственно (рис. 37). Такая методика эксперимента позволяет избежать перегрева самого светодиода при

долговременной эксплуатации, что может привести к неточностям в измерениях, а также снизить энергопотребление в два раза по сравнению с постоянной подсветкой. Повторяющиеся циклы включения и выключения светодиода приводят к периодическому изменению сопротивления сенсора во времени, представляющему собой чередование кривых спада и нарастания фотопроводимости. В таком стационарном режиме минимальное сопротивление R_{light} достигается при освещении сенсора, а максимальное сопротивление R_{dark} — в темноте. Соотношение (39) меняется в зависимости от состава атмосферы и используется в качестве сенсорного сигнала для данного метода измерения.

$$S = \frac{R_{dark}(gas)}{R_{dark}(air)} \quad (39)$$

Кроме того, влияние подсветки на сопротивление сенсора характеризуется изменением, так называемого эффективного фотоотклика в атмосфере чистого воздуха (40) либо исследуемого газа (41):

$$S_{ph} = \frac{R_{dark}(air)}{R_{light}(air)} \quad (40)$$

$$S_{ph} = \frac{R_{dark}(gas)}{R_{light}(gas)} \quad (41)$$

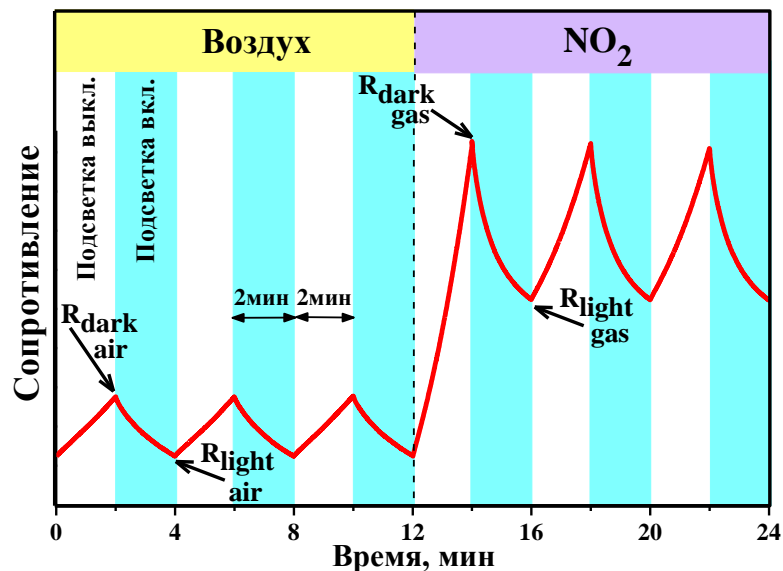


Рис.37. Схема изменения сопротивления полупроводниковых материалов при периодической подсветке синим светодиодом ($\lambda_{max} = 470$ нм) в чистом воздухе и в присутствии NO₂.

Из рисунка 37 можно заметить, что сопротивление сенсора при подсветке падает. В атмосфере чистого воздуха уменьшение сопротивления материала при освещении и его увеличение при выключении подсветки определяются динамическим равновесием между адсорбцией и фотодесорбцией кислорода:



где $O_{2(gas)}$ - молекула кислорода в газовой фазе, $O_{2(ads)}^{-}$ - молекулярная форма хемосорбированного кислорода, e^{-} - электрон, способный локализоваться на электрофильной молекуле кислорода, h^{+} - фотогенерированная дырка. В присутствии диоксида азота в процесс динамического равновесия также включаются и молекулы NO_2 , в результате амплитуда изменения сопротивления (величина фотоотклика) возрастает.

Рисунок 38 показывает влияние параметров подсветки на сенсорные характеристики гибридного материала In_2O_3+RuTi . В темновых условиях равновесие смещено в сторону адсорбции молекул газов, в результате чего сопротивление сенсора увеличивается выше предела измерения прибора ($> 10^{10}$ Ом), и сигнал становится шумным. При постоянной подсветке, наоборот, равновесие смещено в сторону десорбции газов с поверхности, что затрудняет протекание поверхностных реакций, вследствие чего увеличивается время установления стационарного состояния. Периодическая подсветка позволяет добиться оптимальных условий стационарного состояния фотодесорбции и адсорбции, при которых диффузия молекул газа и последующие реакции на поверхности чувствительного слоя протекают достаточно быстро. Из рис. 38-б можно заметить, что методика сенсорных измерений в условиях периодической подсветки позволяет добиться максимального сенсорного сигнала, который на порядок превосходит сигнал, полученный при постоянной подсветке. Исследование влияния мощности излучения светодиода на сенсорные характеристики (рис. 38-в, г) показало, что увеличение плотности светового потока приводит к возрастанию, как сенсорного сигнала, так и величины фотоотклика, что может быть связано с ускорением процессов десорбции и адсорбции газов. Величины сенсорного сигнала, полученные при значениях 2.5 и 3.4 мВт/см², очень близки, что позволяет в дальнейших исследованиях использовать оптимальную мощность, равную 2.5 мВт/см², поскольку 3.4 мВт/см² достигается при работе светодиода с номинальным током

и максимальным напряжением питания. Мощность излучения светодиода измеряли с помощью оптического радиометра (NOVA II, OPHIR).

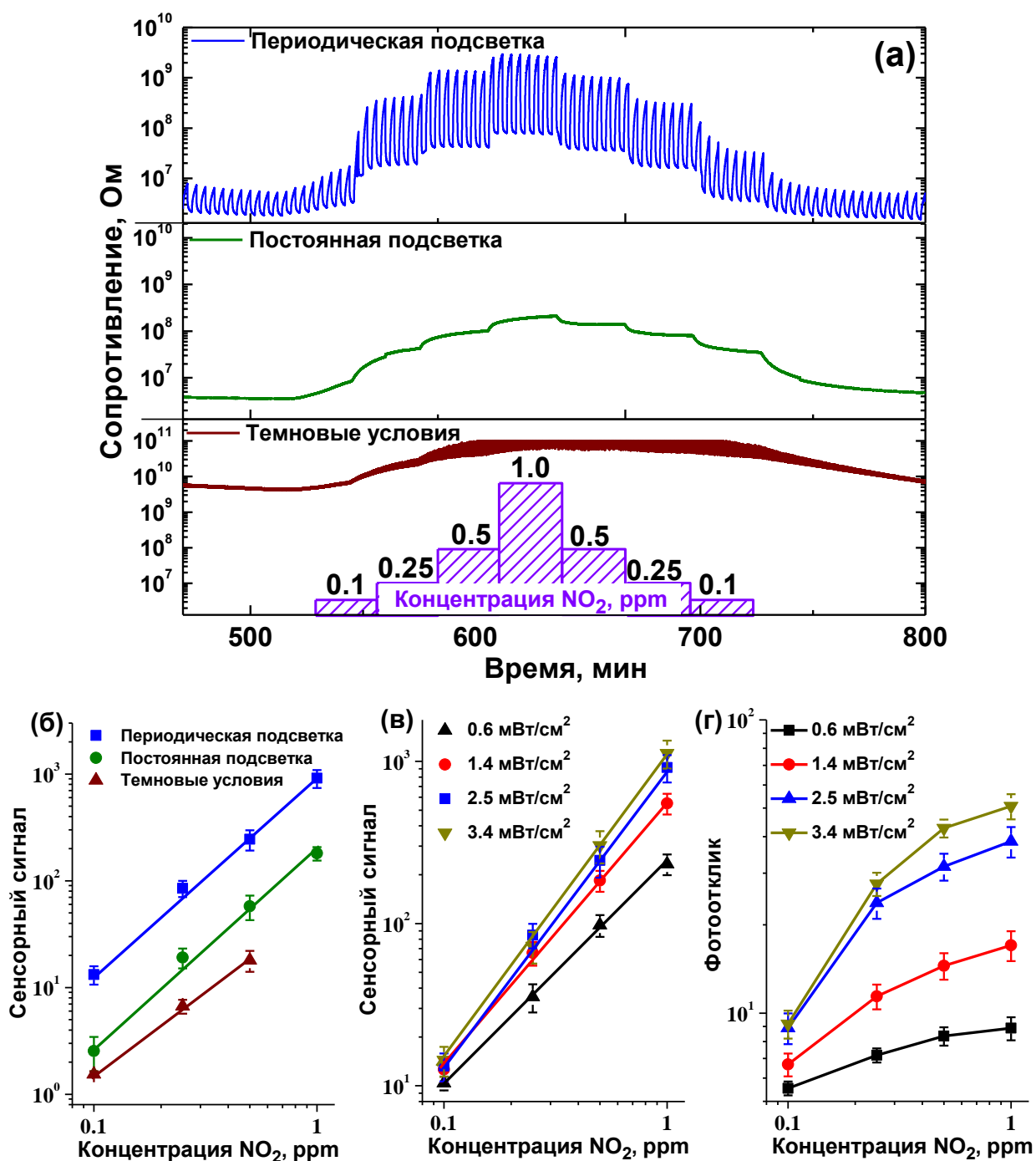


Рис.38. Зависимость сопротивления (а) и сенсорного сигнала (б) образца In_2O_3+Ru/Ti от концентрации NO_2 в условиях периодической подсветки, постоянной подсветки и в темновых условиях; концентрационная зависимость сенсорного сигнала (в) и фотоотклика (г) в условиях разной мощности излучения светодиода при периодической подсветке.

Влияние скважности подсветки на сенсорный сигнал и величину фотоотклика было исследовано путём изменения длительности импульсов при включении и выключении

светодиода (рис. 39). При длительности импульсов, равной 30 сек и 1 мин, наблюдается значительный дрейф сопротивления, что может указывать на недостаточное время, необходимое для установления стационарного состояния адсорбции-десорбции. Скважность подсветки с периодами 2 мин – 2 мин и 3 мин – 1 мин практически не имеют дрейфа сопротивления. Однако во втором случае сигнал и фотоотклик существенно меньше, поэтому оптимальным условием будет использование скважности с периодами включения и выключения светодиода по 2 минуты.

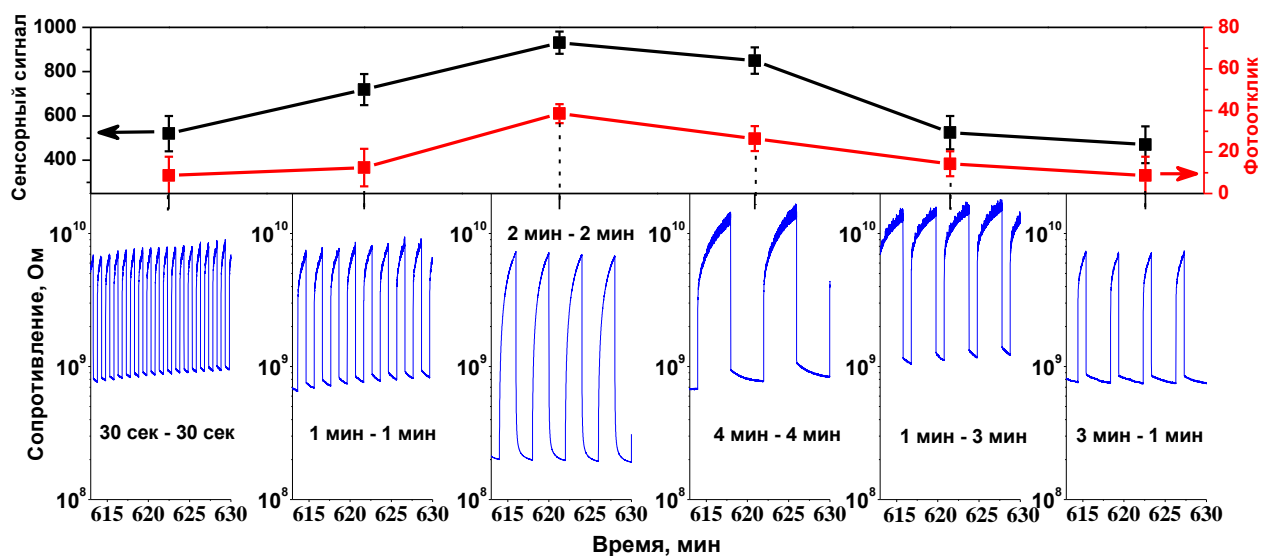


Рис.39. Зависимость сенсорного сигнала и фотоотклика образца In_2O_3+RuTT от скважности подсветки светодиода.

На рис. 40 показано изменение сопротивления сенсоров на основе немодифицированных образцов SnO_2 и In_2O_3 , а также гибридных материалов на примере образцов SnO_2+RuTT и In_2O_3+RuTT в присутствии NO_2 . Исследование сенсорных свойств по отношению к диоксиду азота проведено при ступенчатом изменении концентрации диоксида азота в диапазоне 0.1 - 1.0 ppm, сначала в направлении возрастания концентрации, а затем при ее убывании. С увеличением концентрации NO_2 базовое сопротивление всех сенсоров также возрастает, что является характерным поведением полупроводников n-типа проводимости в атмосфере газов-окислителей. Материалы, используемые в качестве чувствительного слоя полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа, должны быть способны к обратимому изменению сопротивления в зависимости от состава газовой фазы. Для исследуемых образцов эта возможность подтверждается тем, что для каждого значения концентрации NO_2 , полученного при ступенчатом увеличении и уменьшении содержания аналита в воздухе, величины сопротивления сенсоров достигают близкие значения. После окончания каждого цикла измерений сопротивление сенсоров на воздухе достигает первоначальное стационарное

значение. При этом для образцов SnO_2 и SnO_2+RuTT наблюдается расхождение при детектировании NO_2 с малыми концентрациями 0.1 и 0.25 ppm. В данном случае дрейф сигнала при первом запуске минимальной концентрации детектируемого газа может быть обусловлен частичной адсорбцией аналита на поверхности стенок ячейки.

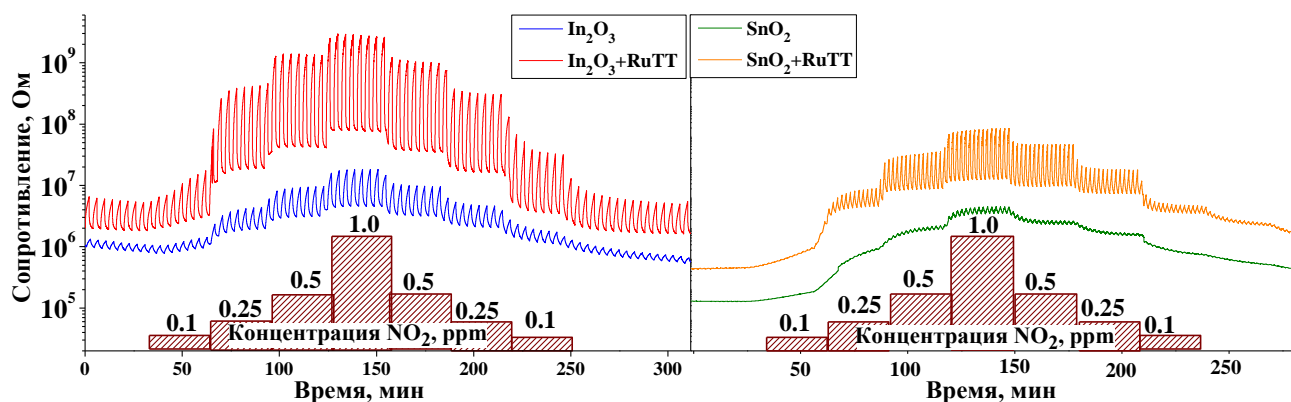


Рис.40. Зависимость сопротивления сенсоров от ступенчатого изменения концентрации NO_2 в условиях периодической подсветки.

В условиях измерений немодифицированный SnO_2 проявляет крайне низкую фоточувствительность, в то время как In_2O_3 демонстрирует небольшой фотоотклик, который возрастает с увеличением концентрации NO_2 . Как и ожидалось, модификация поверхности нанокристаллических оксидов фотосенсибилизаторами приводит к существенному усилению фоточувствительности в видимом диапазоне спектра и увеличению воспроизводимого сенсорного сигнала и фотоотклика при детектировании NO_2 (рис.41).

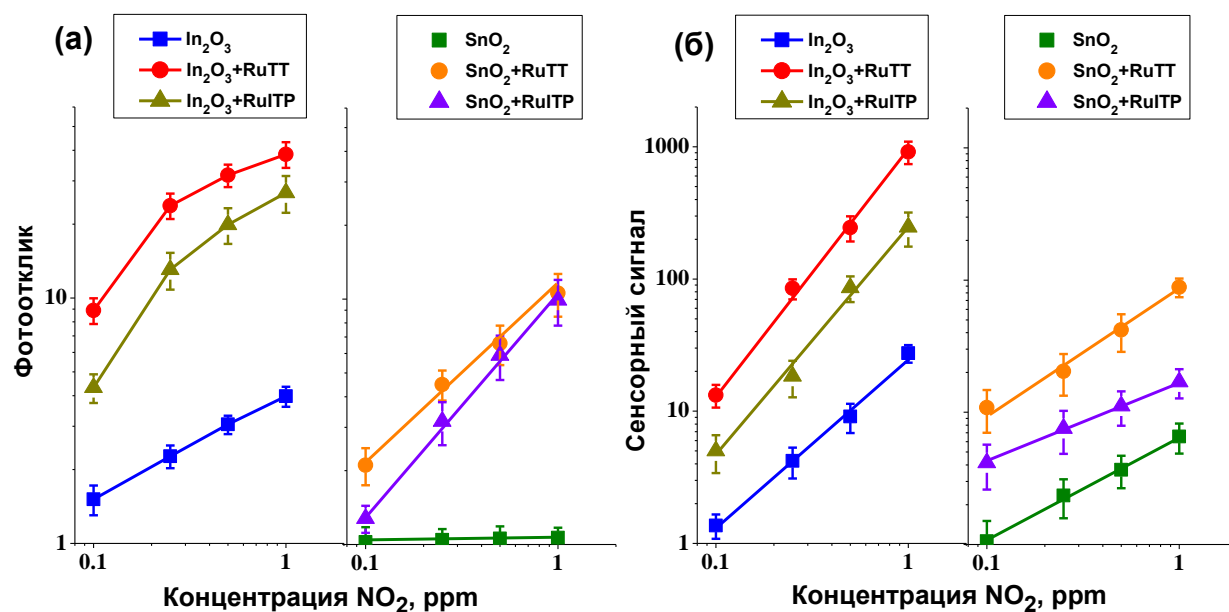


Рис.41. Зависимости фотоотклика (а) и сенсорного сигнала (б) гибридов на основе SnO_2 и In_2O_3 от концентрации NO_2 .

Следует отметить, что модификация SnO_2 и In_2O_3 гетероциклическими комплексами Ru(II) приводит к значительному (примерно в 10 раз) увеличению сопротивления в темновых условиях в потоке чистого воздуха. Для объяснения этого эффекта поверхность полупроводниковых оксидов и гибридных материалов дополнительно исследовали методом РФЭС. РФЭ-спектры кислорода $\text{O}1s$ показаны на рисунке 42. Во всех случаях спектры $\text{O}1s$ можно разложить на две компоненты. Компонента O(latt) (530.1–530.7 эВ) соответствует анионам кислорода в кристаллической структуре SnO_2 и In_2O_3 . Компонента O(surf) (531.6–532.0 эВ) обусловлена присутствием на поверхности материалов различных кислородсодержащих частиц. Модификация поверхности SnO_2 и In_2O_3 органическими комплексами приводит к увеличению вклада более высокоэнергетической компоненты O(surf) с 19 до 37 % в гибридах на основе SnO_2 и с 31 до 47 % в гибридах на основе In_2O_3 , что свидетельствует об увеличении концентрации хемосорбированного кислорода на поверхности гибридных материалов, вероятно, в результате переноса электронов из органического комплекса в полупроводниковый оксид. Таким образом, хемосорбция кислорода с захватом электронов из зоны проводимости полупроводникового оксида (уравнение 42) приводит к увеличению сопротивления гибридных образцов по сравнению с немодифицированными оксидами SnO_2 и In_2O_3 . Кроме того, небольшой химический сдвиг в сторону меньших энергий связи для гибридных материалов косвенно может свидетельствовать о смещении электронной плотности в полупроводниковую матрицу.

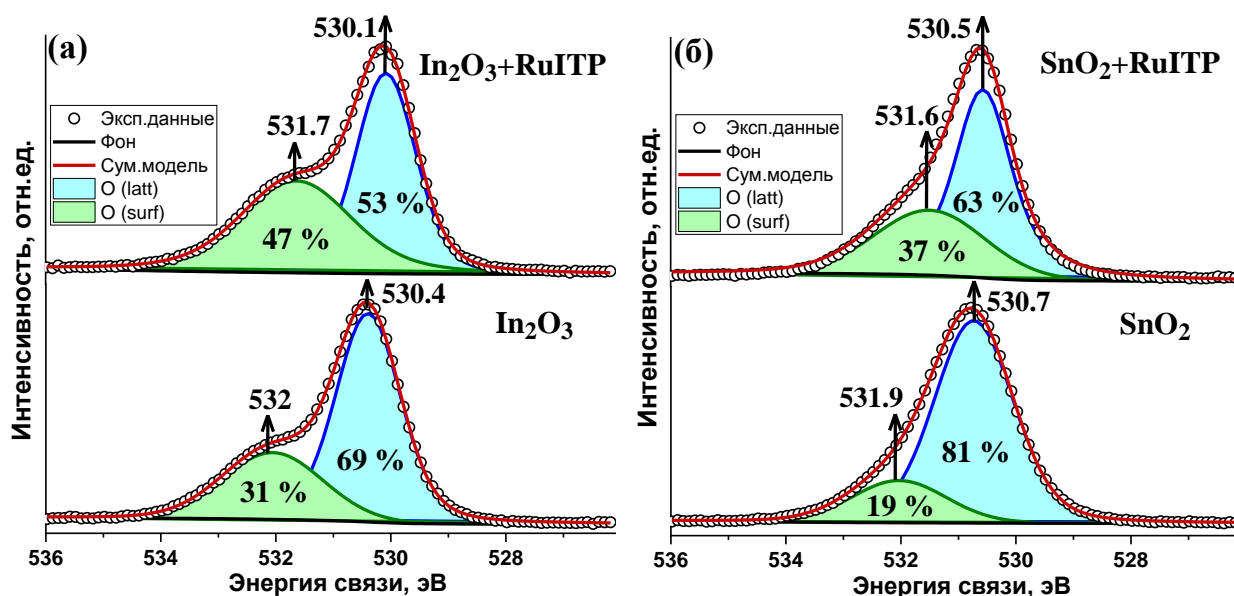


Рис.42. РФЭ-спектры $\text{O}1s$ компоненты чистых полупроводниковых оксидов In_2O_3 (а) и SnO_2 (б) и гибридов на их основе.

В случае объёмных широкозонных полупроводниковых оксидов фотодесорбция кислорода, обусловленная взаимодействием отрицательно заряженных ионов хемосорбированного кислорода с фотогенерированными дырками, происходит только при УФ-освещении. Однако для нанокристаллических материалов этот процесс становится возможным даже при облучении видимым светом благодаря наличию дефектных уровней [246]. В этом случае реализуется последовательный механизм генерации дырок: (I) под действием излучения видимого света электроны, локализованные на акцепторных уровнях в запрещенной зоне полупроводника, переходят в зону проводимости. Затем вследствие тепловых флуктуаций (II) электроны из валентной зоны могут занять вакантные акцепторные уровни (рис. 43а). Этот механизм проявляется значительно слабее, чем механизм переноса электрона через запрещенную зону, реализуемый под УФ-светом, а соответствующая пороговая энергия активации равна $E_g - E_a$, где E_a — энергия ионизации акцептора [247]. Малая величина фотоотклика под действием видимого света, наблюдаемая для нанокристаллических оксидов SnO_2 и In_2O_3 на воздухе (рис. 40), подтверждает реализацию этого механизма. Между тем, исходя из литературных данных, экспериментально рассчитанная величина ширины запрещенной зоны In_2O_3 составляет порядка 2.9 эВ [49, 50], что частично может быть перекрыто спектром эмиссии синего светодиода. Поэтому фотоотклик немодифицированного In_2O_3 под действием использованного в работе источника света превышает таковой для SnO_2 .

Как уже упоминалось ранее, освещение гибридных материалов синим светом приводит к возбуждению органической части и генерации неравновесных носителей заряда посредством MLCT перехода (44).



Фотовозбужденные электроны могут переноситься в зону проводимости SnO_2 либо In_2O_3 , расположенную ниже по энергии, чем НСМО фотосенсибилизатора, тем самым приводя к увеличению проводимости полупроводникового оксида (рис. 43б). Поэтому при освещении уровень ВЗМО органического комплекса обедняется электронами. Для регенерации красителя необходимо обеспечить переход электрона от любой восстановительной частицы на уровень ВЗМО. Эту функцию могут выполнить электроны, локализованные на хемосорбированных молекулах кислорода, расположенных на поверхности нанокристаллических полупроводников.

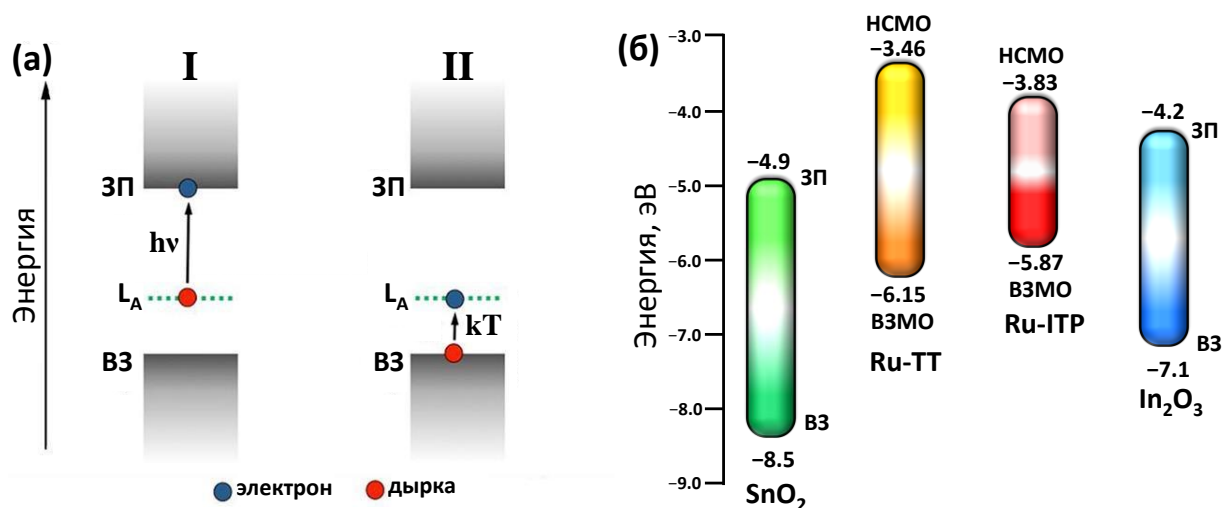
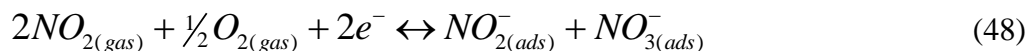
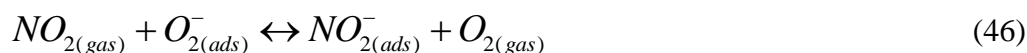


Рис.43. (а) Схематическое изображение механизма образования дырок в чистых нанокристаллических оксидах при освещении видимым светом. ВЗ – валентная зона, ЗП – зона проводимости, L_A – акцепторный уровень. (б) Взаимное расположение энергетических уровней объемных SnO_2 , In_2O_3 , ВЗМО и HCMO комплексов Ru-TT и Ru-ITP.

Большая величина сродства к электрону для молекулы NO_2 (2.27 эВ [248]) по сравнению с молекулой кислорода (0.44 эВ [249]) делает её более сильным акцептором электронов, вследствие чего адсорбционные равновесия будут сильнее смещены в сторону хемосорбированной формы NO_2 по сравнению с хемосорбированной формой O_2 :



В работах [250-252] было показано, что в темновых условиях при комнатной температуре адсорбция молекулы NO_2 на поверхности полупроводниковых оксидов протекает необратимо, т.е. его десорбции с поверхности полупроводникового оксида не происходит. Однако процесс десорбции является необходимым условием восстановления исходного состояния поверхности и электрических свойств чувствительного слоя, обеспечивая формирование воспроизводимого сенсорного сигнала. В данном случае, как и в случае с адсорбированным кислородом (уравнения 42-43), превращение хемосорбированных частиц в физически сорбированные возможно за счёт взаимодействия

с фотогенерированными дырками, в результате чего адсорбаты легко десорбируются с поверхности оксида полупроводника даже при комнатной температуре из-за тепловых флуктуаций:



Сенсорные свойства полученных гибридных материалов также были исследованы по отношению к NO при ступенчатом изменении концентрации монооксида азота в диапазоне 0.5 - 4.0 ppm, сначала в направлении возрастания концентрации, а затем при ее убывании. Концентрационные зависимости сенсорного сигнала и фотоотклика гибридов на основе SnO₂ и In₂O₃ приведены на рис.44. При детектировании NO, также как и в случае с NO₂ (рис.41), наблюдается увеличение сенсорного сигнала и величины фотоотклика гибридных материалов по сравнению с немодифицированными оксидами SnO₂ и In₂O₃.

При детектировании NO наблюдается увеличение сопротивления различных полупроводниковых оксидов n-типа, т.е. монооксид азота проявляет свойства акцептора электронов. На основании результатов, полученных методом DRIFT, авторы работы [253] предположили, что формирование сенсорного отклика при детектировании NO полупроводниковыми оксидами определяется следующей реакцией:

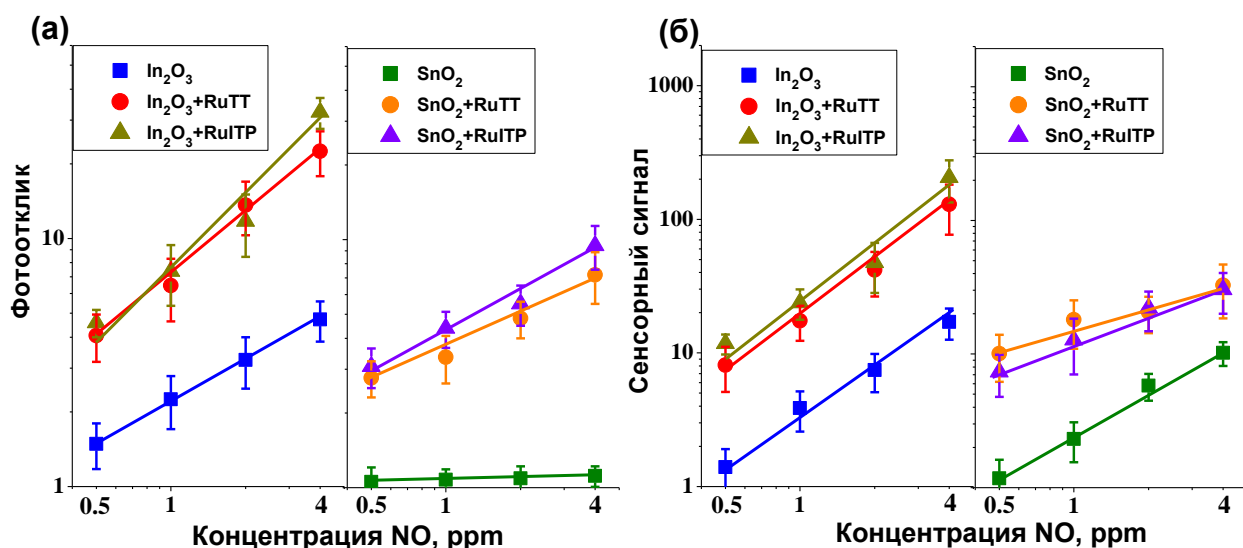


Рис.44. Зависимости фотоотклика (а) и сенсорного сигнала (б) гибридов на основе SnO₂ и In₂O₃ от концентрации NO.

На рис. 45 показано влияние подсветки синим светом ($\lambda_{\max} = 470$ нм) на взаимодействие полупроводниковых оксидов SnO_2 и In_2O_3 и гибридных материалов с NO при комнатной температуре. В темновых условиях в атмосфере чистого воздуха сопротивление образцов стабильно. При введении газа-аналита (4 ppm NO) в атмосферу (рис. 45, II) сопротивление всех образцов увеличивается за счет реакции (50). Достигнутые значения сопротивления остаются практически постоянными при удалении NO из измерительной ячейки (рис. 45, III). Таким образом, при комнатной температуре в темноте адсорбция NO на поверхности полупроводниковых оксидов протекает необратимо, как и в случае NO_2 [251].

Освещение синим светом (рис. 45, IV) приводит к снижению сопротивления для всех образцов, что свидетельствует о десорбции NO_2^- с поверхности полупроводников согласно реакции (49).

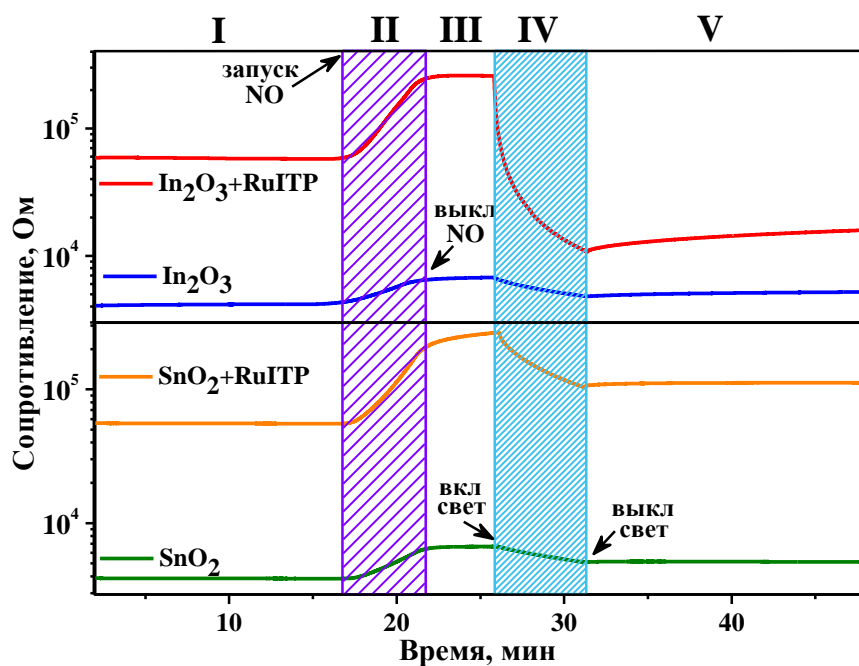


Рис.45. Сопротивление немодифицированных оксидов SnO_2 и In_2O_3 и гибридов в присутствии 4 ppm NO в темноте и при освещении синим светом ($\lambda_{\max} = 470$ нм). I – воздух, темновые условия; II – в атмосфере NO, темновые условия; III – воздух, темновые условия; IV – воздух, облучение светом; V – воздух, темновые условия.

Этот эффект проявляется более наглядно для гибридных образцов $\text{SnO}_2 + \text{RuITP}$ и $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{RuITP}$ по сравнению с соответствующими чистыми оксидами SnO_2 и In_2O_3 . Для образца $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{RuITP}$ достигнутая величина сопротивления оказывается даже более низкой, чем исходное сопротивление в воздухе (в отсутствие NO) в темновых условиях. Для этого гибридного материала выключение подсветки (рис. 45, V) приводит к очень

медленной релаксации сопротивления, величина которого стремится к темновому значению. Это дополнительное изменение сопротивления, вероятно, связано с хемосорбцией кислорода в темноте (уравнение 42) и его фотодесорбцией при освещении (уравнение 43).

Из рис. 41 и 44 можно заметить, что природа гетероциклического заместителя в комплексе Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина значительно влияет на величину фотоотклика и сенсорного сигнала по отношению к оксидам азота NO и NO₂. Для объяснения этого эффекта подробнее рассмотрим характеристики красителей. В работах [220, 221, 254] были подробно исследованы электрохимические и оптические свойства комплексов Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина и гибридных материалов. Было показано, что время жизни люминесценции в насыщенных воздухом растворах для комплексов RuTT и RuTP составляет 198 и 2.4 нс, а квантовый выход люминесценции – 0.02 и 0.95 %, соответственно. Более того, было обнаружено, что образец RuTT также обладает замедленной фосфоресценцией с временем жизни 15.4 мкс, которая скорее всего связана с наличием ³(π-π*) состояния [255]. В то же время для комплекса RuTP помимо релаксации ³MLCT состояния, также предполагается образование ¹(π-π*) возбуждённых состояний, релаксирующих в основное за счёт быстрой флуоресценции. Оно локализовано на имидазо[4,5-f][1,10] фенантролин-содержащих лигандах и возникает в результате перекрывания MLCT [d(Ru) – π*] и внутрелигандных [π – π*] переходов. Результаты исследований толстых плёнок гибридных материалов методом разрешённой во времени люминесценции показали наличие двух составляющих в кривых затухания люминесценции: быстрозатухающая «синяя» компонента и долгоживущая «красная» компонента с максимумом при 670 нм. Поскольку положение и форма пика «синей» компоненты совпадает со спектром люминесценции соответствующего органического комплекса в растворе, то её можно отнести к фосфоресценции с триплетного возбуждённого состояния комплекса.

Схема процессов, протекающих на поверхности гибридных материалов после облучения светом, приведена на рис. 46. При фотовозбуждении в комплексах Ru(II) происходит генерация носителей заряда и переход электрона с синглетного на триплетное возбуждённое состояние. Благодаря относительно длинным временам жизни, что обусловлено квантово-механическим запретом синглет-триплетного перехода, происходит излучательная эмиссия с триплетного состояния (³MLCT), которое относится к фосфоресценции (процесс 1 на рис. 46). Релаксация с переносом электрона в зону

проводимости полупроводникового оксида (процесс 2 на рис. 46) является конкурирующим с фосфоресценцией процессом. Так как второй процесс является безызлучательным, то вероятность протекания одного из конкурирующих процессов можно рассчитать по времени жизни «синей» компоненты люминесценции – чем меньше это время, тем больше вероятность переноса заряда в полупроводник. Для комплекса RuTT это время было наименьшим среди других органических комплексов и составило 0.7 и 0.9 нс в гибридных материалах на основе SnO₂ и In₂O₃, соответственно. Электрон, перенесённый в зону проводимости полупроводника, может постепенно релаксировать и локализоваться на акцепторных уровнях с испусканием фотона (процесс 3). Поэтому «красная» компонента люминесценции относится к переносу электрона между различными дефектами, локализованными в пределах запрещённой зоны [60,61,71].

Таким образом, эффективность фотосенсибилизации полупроводниковых матриц комплексами Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина зависит от природы гетероциклического заместителя. Выраженная донорная способность тиофеновых заместителей в структуре комплекса RuTT приводит к увеличению эффективности переноса электрона в ЗП полупроводника. В то же время, увеличение длины π – сопряженной системы и введение двойной связи в структуре комплекса RuTPR может привести к образованию дополнительного пути релаксации возбужденного состояния за счет фотоизомеризации, помимо быстрой флуоресценции из ¹(π-π*) возбужденного состояния, что может привести к уменьшению эффективности переноса заряда в полупроводник.

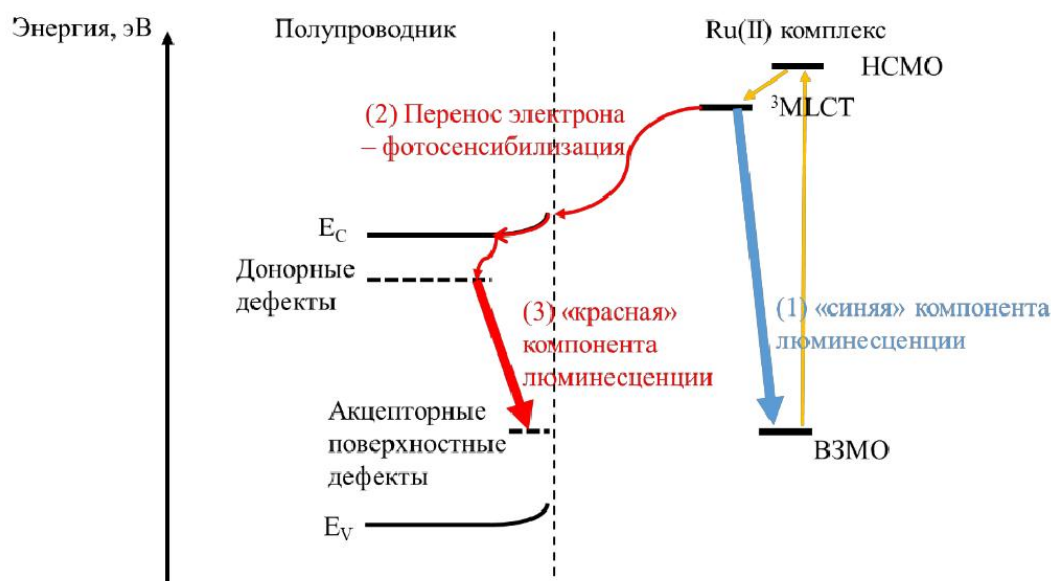


Рисунок 46. Схематическое изображение основных процессов, протекающих на поверхности гибридных материалов после облучения светом.

3.1.5. Исследование процессов, протекающих на поверхности гибридных материалов при взаимодействии с NO и NO₂

Процессы, протекающие на поверхности полупроводниковых оксидов и гибридных материалов, при взаимодействии с NO и NO₂, были исследованы in-situ методом ИК спектроскопии диффузного отражения (DRIFTS).

На рис. 47 (а и б) показаны спектры DRIFT образца In₂O₃+RuITP при выдержке в атмосфере NO (50 ppm) и NO₂ (5 ppm), соответственно, при комнатной температуре. Первой стадией взаимодействия оксидов азота с полупроводниковыми оксидами является их адсорбция на свободных активных центрах поверхности. Сравнивая рис. 47 (а и б), можно заметить, что при адсорбции NO и NO₂ преимущественно образуются одни и те же адсорбированные формы NO_x. Пики с частотами 1655 и 1673 см⁻¹ относятся к адсорбированному NO₂, а увеличение интенсивности полос в диапазонах 1145 – 1168 см⁻¹ и 1220 – 1228 см⁻¹, указывает на накопление нитритных соединений. Обнаруженные сигналы соответствуют колебательным модам хелатирующих и мостиковых бидентатных NO₂⁻ частиц [256].

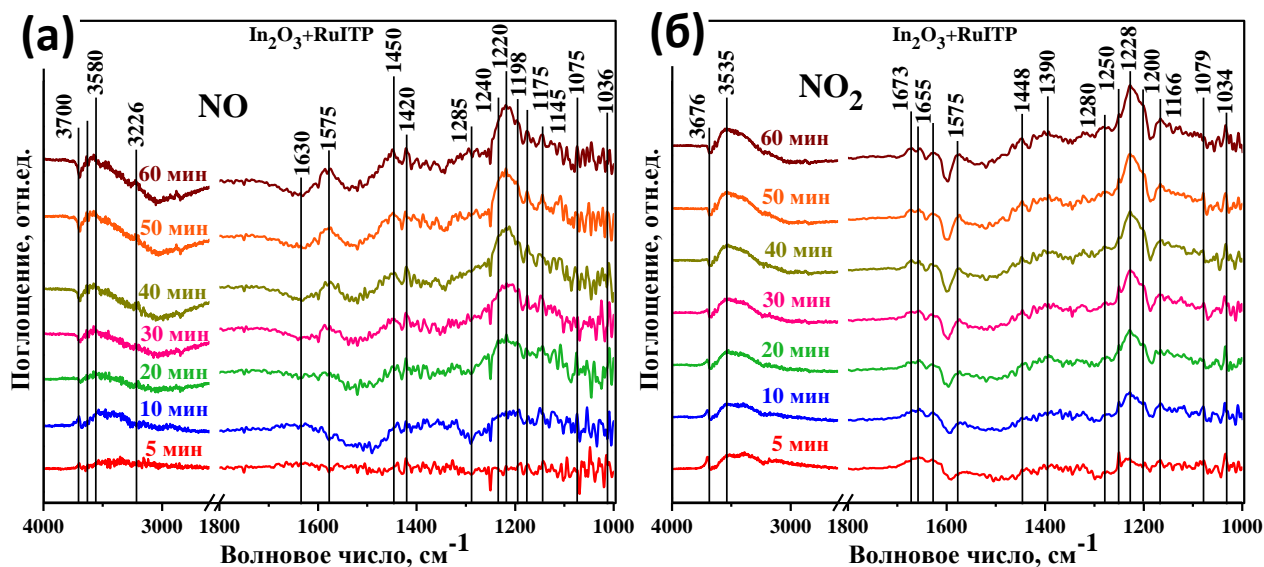


Рис. 47. Спектры DRIFT образца In₂O₃+RuITP в атмосфере (а) NO (50 ppm) и (б) NO₂ (5 ppm) при комнатной температуре.

Частоты колебаний группы $\nu(\text{N}=\text{O})$ в монодентатных частицах NO₂⁻, координированных атомами кислорода, лежат в диапазоне 1450–1475 см⁻¹, а координированного атомом азота отвечают частоте 1420 см⁻¹. Монодентатные нитраты NO₃⁻ дают полосы поглощения в диапазонах 1050-1034, 1285-1280 и 1540-1535 см⁻¹.

Полосы поглощения, относящиеся к хелатирующим бидентатным анионам NO_3^- , детектируются в интервале 1575 и 1592 см^{-1} [257]. Для некоторых пиков трудно точно различить и определить тип структуры адсорбированных частиц, потому что разные типы нитритов и нитратов имеют ИК-активированные моды колебаний в одной и той же области волновых чисел.

При низких температурах, в частности при комнатной температуре, молекулы NO при адсорбции склонны к образованию димеров [258]. Однако в спектрах адсорбции NO (рис. 48а) не обнаружено полос, относящихся к димерам NO или иону нитрозила, так как молекуле NO трудно принять электрон из-за наличия одного неспаренного электрона на разрыхляющей 2π -орбитали. Кроме того, полосы между 1100 и 1500 см^{-1} относятся к нитритам NO_2^- , а полосы в диапазонах 1240 - 1250 , 1280 - 1285 и 1540 - 1592 см^{-1} относятся к нитратам NO_3^- . Положения этих частот аналогичны положениям полос поглощения, образовавшихся при адсорбции молекул NO_2 (рис. 48б) [257], что указывает на аналогичный характер взаимодействия NO и NO_2 с поверхностью полупроводников SnO_2 и In_2O_3 соответственно. Ранее авторами работы [253] были получены подобные результаты для нанокристаллического WO_3 с разным размером частиц. В другой работе [259] было проведено исследование адсорбции и окисления NO на поверхности SnO_2 с помощью расчетов теории функционала плотности (DFT). Был сделан вывод, что молекулы NO в основном адсорбируются на поверхности SnO_{2-x} (110), содержащей хемосорбированные молекулы O_2 , а затем окисляются с образованием частиц NO_2^- .

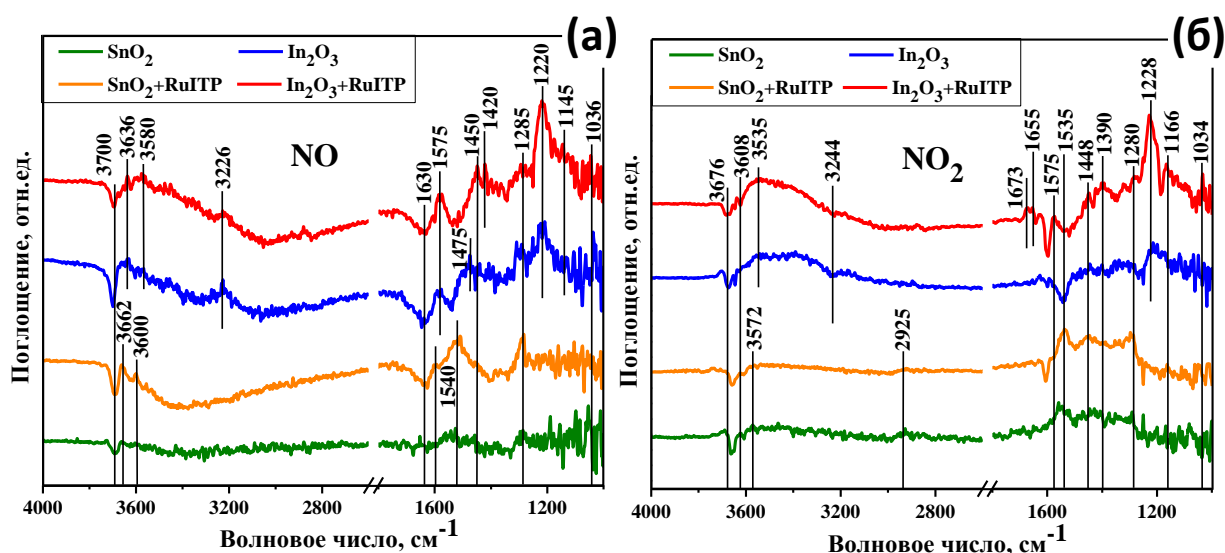


Рис. 48. Спектры DRIFT немодифицированных оксидов SnO_2 и In_2O_3 и гибридов после 60 минут выдержки в атмосфере (а) NO (50 ppm) и (б) NO_2 (5 ppm) при комнатной температуре.

Поскольку образцы предварительного нагревались только до 50°C, адсорбированная на поверхности вода не десорбировалась и внесла свой вклад во взаимодействие с NO и NO₂. Частоты колебаний в диапазоне 3226 – 3535 см⁻¹ обусловлены наличием OH-групп, связанных посредством водородных связей. Пик при частоте 1630 см⁻¹ обусловлен деформационными колебаниями H₂O, а острые полосы между 3580 и 3700 см⁻¹ относятся к гидроксильным группам, несвязанным водородными связями, которые часто обозначаются как «свободные» или «изолированные» OH группы на поверхности [260]. Образование этих полос с отрицательной интенсивностью обусловлено уменьшением концентрации таких гидроксильных групп вследствие взаимодействия и/или их замещения молекулами NO и NO₂. В работах [261-263] отмечается, что образование NO_x⁻ анионов часто сопровождается выделением воды, так как частицы NO_x⁻ способны замещать поверхностные OH-группы. Кроме того, частицы NO_x⁻ легче адсорбируются на гидроксильрованных поверхностях, причем присутствие продуктов адсорбции воды приводит к сдвигу частоты валентных колебаний N-O в сторону меньших волновых чисел [264, 265]. В таблице 9 приведены моды колебаний адсорбированных частиц, образующихся при взаимодействии полупроводниковых оксидов и гибридных материалов с NO и NO₂.

Таблица 9. Отнесение полос поглощения в ИК диапазоне после адсорбции NO или NO₂ на поверхности образцов при комнатной температуре (см⁻¹). Источники: [256, 266, 267].

Структура	Отнесение к группам	Диапазон частот, см ⁻¹
$M-O-N-O$	монодентатный нитрит	1065 – 1210; 1400 – 1485;
$M-O \begin{array}{l} \diagdown \\ N \\ \diagup \end{array}$ $M-O \begin{array}{l} \diagup \\ N \\ \diagdown \end{array}$	мостиковый бидентатный нитрит	1205 – 1220; 1470 – 1520;
$M \begin{array}{l} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ O \\ \diagup \end{array} N$	хелатный бидентатный нитрит	1145 – 1205; 1266 – 1314;
$M-N \begin{array}{l} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{array}$	нитро- соединение	1250 – 1350; 1370 – 1470;
$M-O-N \begin{array}{l} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{array}$	монодентатный нитрат	970 – 1035; 1250 – 1290; 1480 – 1540;
$M \begin{array}{l} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ O \\ \diagup \end{array} N-O$	хелатный бидентатный нитрат	1010 – 1040; 1260 – 1300; 1550 – 1600;

	адсорбированный NO ₂	1605 – 1642; 1673 – 1680;
H – O – H	деформационный H ₂ O	1610 – 1640;
OH ... OH	ОН группы, связанные водородной связью	3200 – 3550;
M – O – H	“свободные” или изолированные ОН группы	3600 – 3700.

M = Sn или In.

3.1.6. Исследование влияния влажности атмосферы на сенсорные свойства и процессы, протекающие на поверхности полупроводниковых оксидов и гибридных материалов при взаимодействии с NO и NO₂²

Влажность окружающей среды является одним из основных факторов, влияющих на эффективность, срок службы и долговременную стабильность работы полупроводниковых газовых сенсоров. Влияние паров воды на характеристики газовых сенсоров становится особенно значительным при относительно низких рабочих температурах, и наиболее ярко проявляется при комнатной температуре. Большинство исследований сенсорных свойств полупроводниковых оксидов металлов при детектировании NO в условиях высокой влажности окружающей среды подтверждают ухудшение основных характеристик сенсора, таких как величина сенсорного отклика, время отклика и релаксации сигнала, в значительно большей степени, чем при детектировании NO₂. Более того, в ряде работ отмечено усиление сенсорного сигнала при детектировании NO₂ с повышением влажности атмосферы [268-272]. Эти результаты свидетельствуют о сложном характере взаимодействия газов-аналитов с полупроводниковыми оксидами металлов в присутствии паров воды. Поэтому в настоящем разделе рассматривается влияние влажности атмосферы на сенсорные свойства и процессы, протекающие на поверхности полупроводниковых оксидов и гибридных материалов при взаимодействии с оксидами азота NO и NO₂.

² При подготовке данного раздела использована статья автора: Nasriddinov, A.; Romyantseva, M.; Konstantinova E., Marikutsa A., Tokarev S., Yaltseva P., Fedorova O., Gaskov A. Effect of Humidity on Light-Activated NO and NO₂ Gas Sensing by Hybrid Materials // Nanomaterials, 2020, 10(5), p. 915.

Исследования сенсорных свойств полученных гибридных материалов проведены при детектировании NO (0.25 – 4.0 ppm) и NO₂ (0.05 – 1.0 ppm) в сухой и влажной атмосфере (относительная влажность при 25°C RH = 20%, 40%, 65%, 90%) при комнатной температуре. Концентрационные зависимости сопротивления при детектировании NO на примере гибридных материалов In₂O₃+RuITP и SnO₂+RuITP представлены на рис. 49 (а и б). Увеличение относительной влажности в диапазоне 0–90 % приводит к снижению базового сопротивления всех материалов, а также к уменьшению сенсорного отклика.

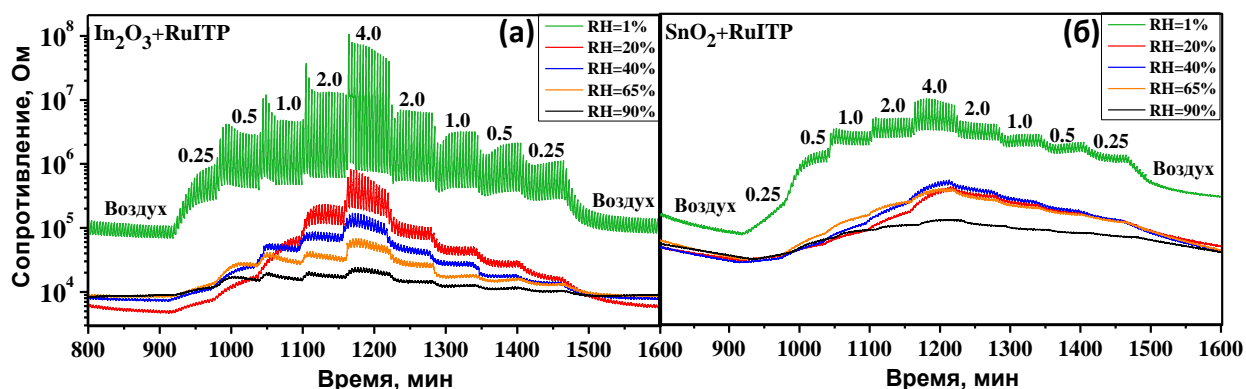


Рис. 49. Изменение сопротивления гибридных материалов In₂O₃+RuITP (а) и SnO₂+RuITP (б) при ступенчатом увеличении и уменьшении концентрации NO в сухом и влажном воздухе в условиях периодического освещения при комнатной температуре.

Как уже обсуждалось выше, взаимодействие NO и NO₂ с поверхностью полупроводниковых оксидов происходит аналогичным образом, по механизму адсорбции с локализацией электронов зоны проводимости полупроводника. Более низкая чувствительность гибридных материалов к NO (рис. 50) по сравнению с NO₂ (рис. 51) может быть связана с разными начальными этапами взаимодействия, поскольку продукты реакции, образующиеся на поверхности при обоих путях взаимодействия, аналогичны. В реакции с NO₂ это простое одноэлектронное восстановление (реакция 45), чему способствует сильная окислительная способность диоксида азота. Взаимодействие с NO (реакция 50) представляет собой окисление целевого газа за счет хемосорбированного кислорода на поверхности полупроводникового оксида.

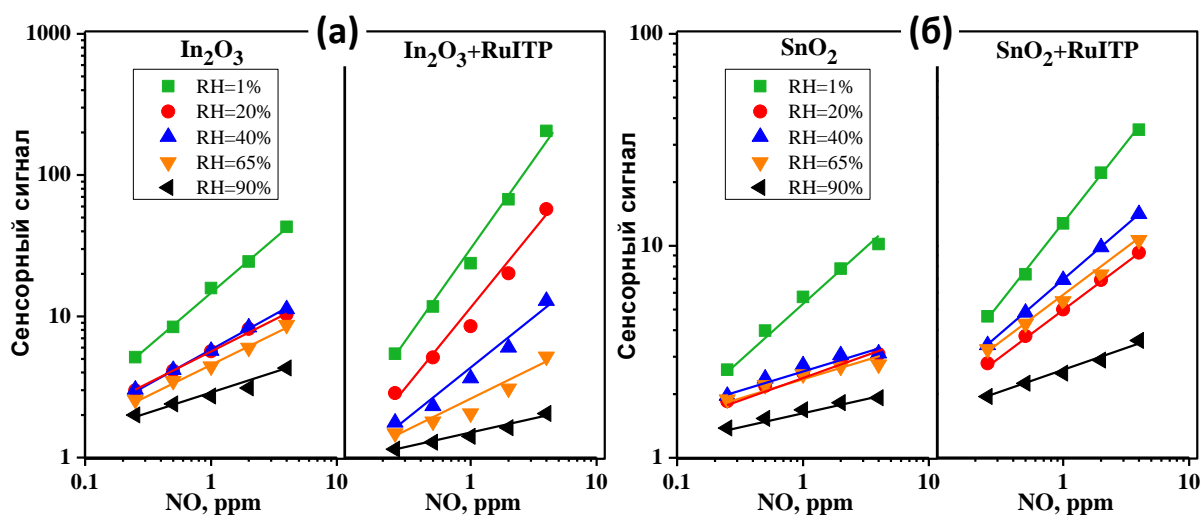


Рис. 50. Сенсорный сигнал образцов $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{RuITP}$ (а) и $\text{SnO}_2 + \text{RuITP}$ (б) в зависимости от концентрации NO в сухом и влажном воздухе при комнатной температуре.

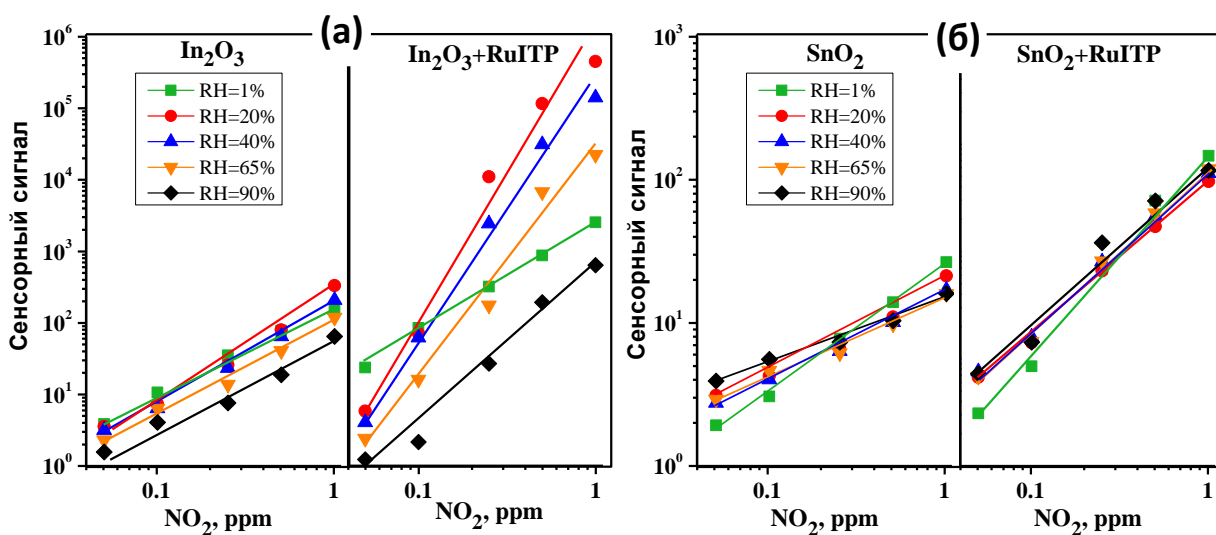


Рис. 51. Сенсорный сигнал образцов $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{RuITP}$ (а) и $\text{SnO}_2 + \text{RuITP}$ (б) в зависимости от концентрации NO_2 в сухом и влажном воздухе при комнатной температуре.

Основные результаты относительно изменения сенсорного сигнала при детектировании NO и NO_2 в зависимости от влажности воздуха можно резюмировать следующим образом:

1) Для всех образцов при детектировании NO наблюдается снижение сенсорного сигнала с увеличением влажности воздуха (рис. 50 а и б);

2) Для образцов на основе SnO_2 при детектировании низких концентраций NO_2 ($c(\text{NO}_2) < 0.25$ ppm) сенсорный сигнал увеличивается с ростом RH (рис. 51 а);

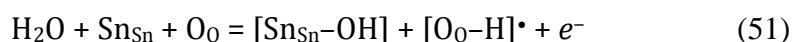
3) Для образцов на основе In_2O_3 с увеличением влажности наблюдается увеличение сенсорного сигнала при детектировании высоких концентраций NO_2 ($c(\text{NO}_2) \geq 0.5 \text{ ppm}$). Однако при относительной влажности $\text{RH}=90\%$ наблюдается понижение сенсорного сигнала.

Основной вклад в электрофизические свойства полупроводниковых газовых сенсоров при комнатной температуре на воздухе вносят адсорбированные молекулы кислорода и воды. Температура оказывает существенное влияние на преобладающую форму хемосорбированного кислорода, а также на концентрацию адсорбированного кислорода и гидроксильных групп на поверхности полупроводниковых оксидов, что определяет глубину обеднённого слоя вблизи поверхности кристаллических зерен полупроводника [273, 274]. В работе [275] показано, что с поверхности пленок SnO_2 молекулярно адсорбированная вода десорбируется при температуре выше 100°C , молекулы O_2 — при температуре выше 250°C , OH-группы удаляются при нагревании выше 500°C . При этом заселённость поверхности адсорбированным кислородом увеличивается в интервале температур от 200 до 500°C , а затем начинает уменьшаться (вследствие усиления десорбции). Это означает, что молекулярный кислород, поверхностная вода и OH-группы, с одной стороны, и хемосорбированные формы кислорода, с другой стороны, конкурируют за одни и те же активные адсорбционные центры на поверхности оксидов металлов. При низких рабочих температурах на поверхности полупроводниковых оксидов металлов n-типа диссоциативная адсорбция H_2O энергетически более предпочтительна, чем диссоциативная адсорбция кислорода, и поверхность становится гидроксильной [276, 277]. При этом разные типы хемосорбированных ионов кислорода могут существовать в разных температурных интервалах: молекулярные (O_2^-) образуются при температуре ниже 150°C , а атомарные (O^- , O_2^-) — при более высоких температурах [273,275,278]. Можно предположить, что при комнатной температуре формирование обеднённого слоя вблизи поверхности SnO_2 и In_2O_3 обусловлено хемосорбцией кислорода в форме O_2^- .

В литературе описано несколько механизмов, объясняющих увеличение проводимости во влажном воздухе [273,277]:

1) При диссоциативной адсорбции H_2O изолированные гидроксильные группы образуются за счет кислотно-основного взаимодействия воды с координационно ненасыщенными катионами металлов на поверхности оксидов (кислоты Льюиса) и с

решеточным или хемосорбированным кислородом (основания Льюиса) с инжекцией электрона в зону проводимости [279,280]:



2) Другой механизм заключается в образовании OH групп, связанных с катионами металла, и ионизации кислородной вакансии, которая обеспечивает дополнительные электроны:



3) Хемосорбированные ионы кислорода могут быть заменены молекулами воды [281,282]:



Для более подробного исследования различного влияния влажности на сенсорную чувствительность полупроводниковых оксидов SnO_2 и In_2O_3 и гибридных образцов при детектировании NO и NO_2 были проведены исследования методами ЭПР и *in situ* ИК-спектроскопии DRIFTS. Влияние влажности на концентрацию поверхностных радикалов исследовали методом ЭПР-спектроскопии. На рис. 52 (а и б) представлены спектры ЭПР SnO_2 и SnO_2/Ru , модифицированного рутением*. Согласно литературным данным [283,284] сигнал ЭПР с интенсивной центральной линией ($g = 2.0030 \pm 0.0005$) и слабыми боковыми сателлитами ($g = 2.0210 \pm 0.0005$ и $g = 1.9833 \pm 0.0005$), относится к радикалам O_2^- .

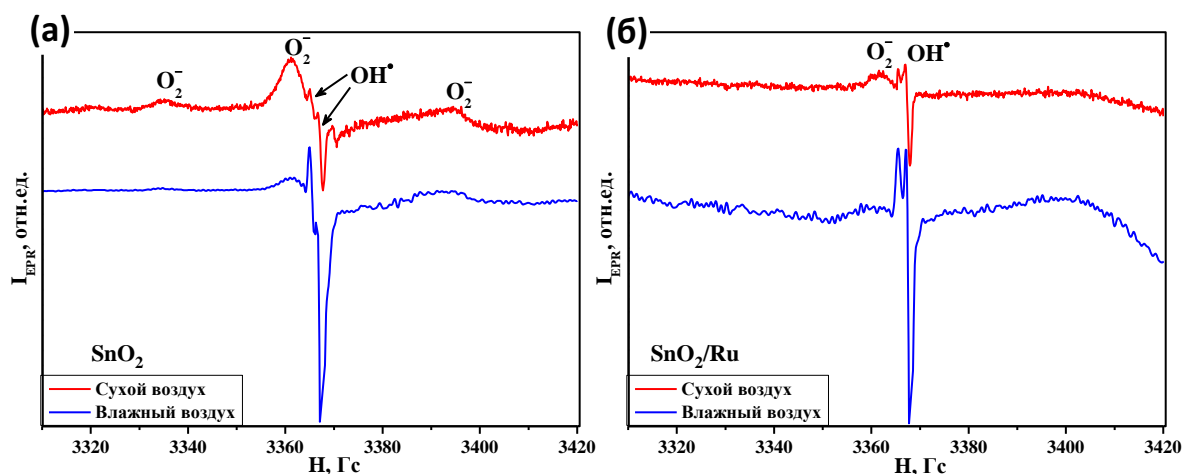


Рис. 52. ЭПР спектры образцов SnO_2 (а) и SnO_2/Ru (б) в сухом воздухе и после воздействия влажного воздуха.

Сигнал ЭПР с параметрами $g = 2.0021 \pm 0.0005$ и $g = 2.0009 \pm 0.0005$ для материалов на основе диоксида олова в литературе не описан. Однако известно, что для TiO_2 сигнал

* Образец SnO_2/Ru получен путем пропитки порошка SnO_2 раствором $\text{Ru}(\text{acac})_3$ с последующим отжигом при 265°C на воздухе в течение 24 ч. Содержание рутения составило 1 масс.%.

ЭПР с близкими g-факторами относится к радикалам OH^\bullet [282,285,286]. Для проверки гипотезы об образовании гидроксильных радикалов на поверхности SnO_2 были проведены дополнительные ЭПР-измерения образцов с разной степенью гидратации поверхности. Гидратированные образцы получали пропусканием насыщенного водяного пара над порошками SnO_2 и SnO_2/Ru в течение 24 ч. Из рис. 52 (а и б) видно, что спектры ЭПР образцов, обработанных насыщенным водяным паром, демонстрируют увеличение интенсивности сигнала при $g = 2.0021 \pm 0.0005$ и $g = 2.0009 \pm 0.0005$. Таким образом, природа этого сигнала не вызывает сомнений и соответствует радикалам OH^\bullet . Стоит отметить, что интенсивность сигнала ЭПР от O_2^- радикалов (и, соответственно, их концентрация) в гидратированных образцах уменьшалась. Концентрации радикалов O_2^- и OH^\bullet на поверхности образцов SnO_2 и SnO_2/Ru в сухих и влажных условиях, представленные в табл. 10, свидетельствуют о том, что радикалы O_2^- замещаются радикалами OH^\bullet во влажной атмосфере. Изменение отношения концентраций $\text{OH}^\bullet/\text{O}_2^-$ в сухом и влажном воздухе для SnO_2 и SnO_2/Ru близки и составляют 6.5 и 6.3 соответственно.

Таблица 10. Концентрация (спин/г) радикалов O_2^- и OH^\bullet на поверхности образцов SnO_2 и SnO_2/Ru в сухих и влажных условиях.

Условия	SnO_2			SnO_2/Ru		
	O_2^-	OH^\bullet	$\text{OH}^\bullet/\text{O}_2^-$	O_2^-	OH^\bullet	$\text{OH}^\bullet/\text{O}_2^-$
Сухой воздух	8×10^{14}	1.9×10^{14}	0.24	2.5×10^{14}	4.4×10^{14}	1.2
Влажный воздух	2.8×10^{14}	4.3×10^{14}	1.54	10^{14}	1.1×10^{15}	11

На рис. 53 представлены спектры DRIFT нанокристаллических SnO_2 и In_2O_3 и гибридных материалов после взаимодействия с NO (50 ppm) и NO_2 (5 ppm) в течение 1 часа во влажном воздухе ($\text{RH} = 65\%$) при комнатной температуре. Подробное описание спектров DRIFT и полос, наблюдаемых при взаимодействии NO и NO_2 и гибридных образцов в сухом воздухе, обсуждалось в разделе 3.1.5. Появление практически одинаковых ИК-полос поглощения, соответствующих NO_x -группам, при адсорбции NO и NO_2 свидетельствует о похожем характере взаимодействия этих двух молекул с поверхностью полупроводников SnO_2 и In_2O_3 . Дополнительные полосы, наблюдаемые при взаимодействии оксидов азота с анализируемыми образцами в сухом и влажном воздухе, приведены в таблице 9.

В спектрах In_2O_3 и гибридного образца $\text{In}_2\text{O}_3+\text{RuITP}$ во влажной атмосфере в присутствии NO появляется широкая полоса при 2110 см^{-1} . Эта полоса была обнаружена и

другими исследователями [287] и была отнесена либо к иону нитрозония NO^+ , либо к иону нитрония NO_2^+ . Однако большинство авторов склоняются к тому, что при адсорбции NO/O_2 в присутствии паров воды эта полоса скорее связана с ионом NO^+ , образующимся в результате взаимодействия с гидроксильными группами, в то время как NO_2^+ часто возникает после адсорбции диоксида азота [288]. Более того, появление этой полосы коррелирует с исчезновением полосы валентных колебаний OH при 3610 см^{-1} .

Область высоких волновых чисел характеризуется сигналами, обусловленных колебаниями поверхностных гидроксильных групп. Спектры в областях валентных колебаний O-H ($3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний H-O-H ($1610\text{--}1640\text{ см}^{-1}$) выглядят одинаково для всех образцов. Отрицательные острые полосы, образующиеся в этих областях, связаны с взаимодействием и/или замещением гидроксильных адсорбированными частицами NO_x^- . Фон спектров в этом диапазоне частот увеличивается во влажной атмосфере за счет адсорбции большого количества молекул воды. По сравнению со спектрами DRIFT, полученными при взаимодействии полупроводниковых оксидов и гибридных материалов с NO и NO_2 в сухом воздухе (рис. 47), в спектрах, полученных во влажной атмосфере можно обнаружить заметное различие: полоса с частотой 1220 см^{-1} для образцов In_2O_3 и $\text{In}_2\text{O}_3+\text{RuITP}$ (рис. 53б), соответствующая бидентатной нитритной группе, появилась только после воздействия NO_2 и не наблюдалась в присутствии NO . Эта полоса менее интенсивна и смещена до частоты 1240 см^{-1} для образцов SnO_2 и $\text{SnO}_2+\text{RuITP}$ (рис. 53а).

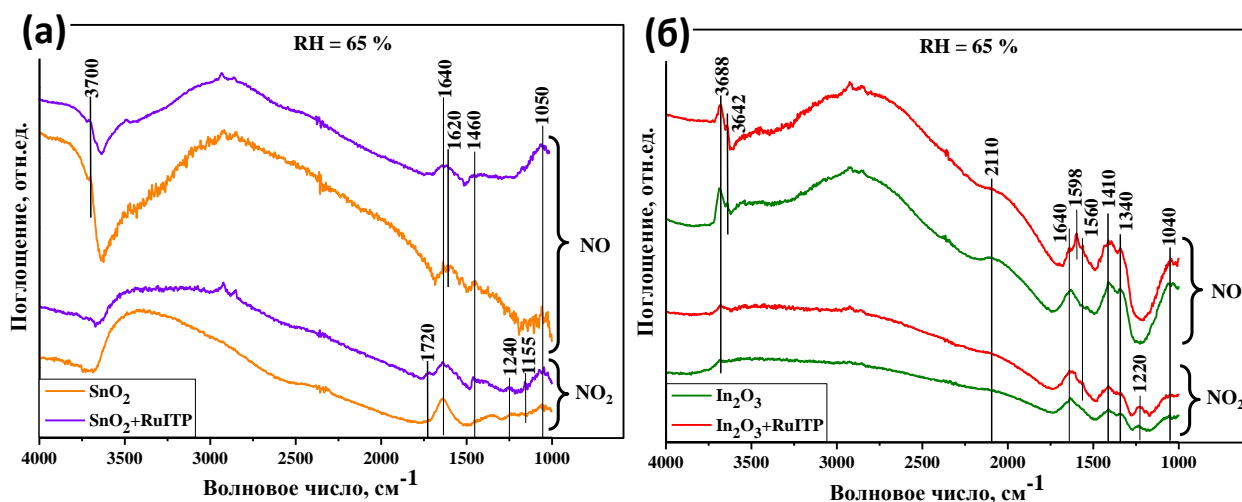


Рис. 53. Спектры DRIFT немодифицированных оксидов SnO_2 (а) и In_2O_3 (б) и гибридов после 60 минут выдержки в атмосфере NO (50 ppm) и NO_2 (5 ppm) при комнатной температуре в условиях относительной влажности $\text{RH}=65\%$.

Учитывая результаты исследований методами ЭПР и DRIFTS, можно заключить, что во влажной атмосфере гидроксильные группы замещают хемосорбированные молекулы кислорода, играющие ключевую роль в окислении молекул NO. В результате в спектрах DRIFT не были обнаружены полосы поглощения, соответствующие бидентатным нитритным группам. Это является основной причиной снижения сенсорного сигнала материалов при детектировании к NO во влажной атмосфере. Ранее N. Sergent с соавторами [289] установили, что концентрация бидентатных нитритных групп коррелирует с изменением проводимости SnO₂ и TiO₂ и величиной сенсорного сигнала при детектировании NO₂. Таким образом, для эффективного детектирования низких концентраций NO во влажной атмосфере необходима дополнительная модификация чувствительного материала, например, введением дополнительного слоя, выполняющего роль фильтра для поглощения молекул воды, или введением дополнительного катализатора, обеспечивающего окисление NO до NO₂.

Влияние влажности на взаимодействие чувствительных материалов с NO₂ носит комплексный характер. Можно сделать вывод, что для образцов на основе SnO₂ увеличение концентрации электронов в соответствии с реакциями (51)–(53) стимулирует реакцию (45), что приводит к увеличению сенсорного сигнала в области низких концентраций NO₂. При увеличении концентрации NO₂ лимитирующим фактором становится количество свободных активных центров, доступных для адсорбции NO₂, которое уменьшается с увеличением влажности. Для образцов на основе In₂O₃ уменьшение сенсорного сигнала при низких концентрациях NO₂ с увеличением влажности свидетельствует о том, что увеличение концентрации носителей заряда в соответствии с реакциями (51)–(53) не является определяющим фактором. В то же время зависимость сенсорного отклика образцов на основе In₂O₃ при высоких концентрациях NO₂ от влажности воздуха носит немонотонный характер. Максимальное значение отклика наблюдается при RH = 20% и RH = 40%. Можно предположить, что в этих условиях дополнительный вклад в формирование сенсорного отклика вносит реакция замещения хемосорбированного кислорода NO₂⁻ группами (реакция 46). Из-за значительной разницы в сродстве к электрону молекул O₂ и NO₂ при высокой концентрации NO₂ равновесие в реакции (46) будет сдвинуто вправо, и хемосорбированные частицы NO₂⁻ могут образовывать более глубокие акцепторные уровни в запрещенной зоне In₂O₃, что приведёт к увеличению сопротивления сенсоров на основе In₂O₃.

3.1.7. Исследование влияния микроструктуры полупроводникового оксида на сенсорные свойства гибридных материалов при взаимодействии с NO_2^3

В настоящем разделе рассматривается влияние микроструктуры полупроводникового оксида на сенсорные свойства гибридных материалов при взаимодействии с NO_2 на примере $\text{In}_2\text{O}_3+\text{RuTT}$. Полупроводниковый оксид In_2O_3 , синтезированный методом осаждения из раствора, был подвергнут отжигу на воздухе при трёх различных температурах – 300, 500 и 700 °С. По данным рентгеновской дифракции (рис. 54а) полученные порошки оксида индия являются однофазными, дифрактограммы In_2O_3 соответствуют фазе с кубической структурой биксбиита. Было обнаружено, что повышение температуры отжига приводит к увеличению размера кристаллических зёрен и уменьшению удельной площади поверхности (Табл. 11).

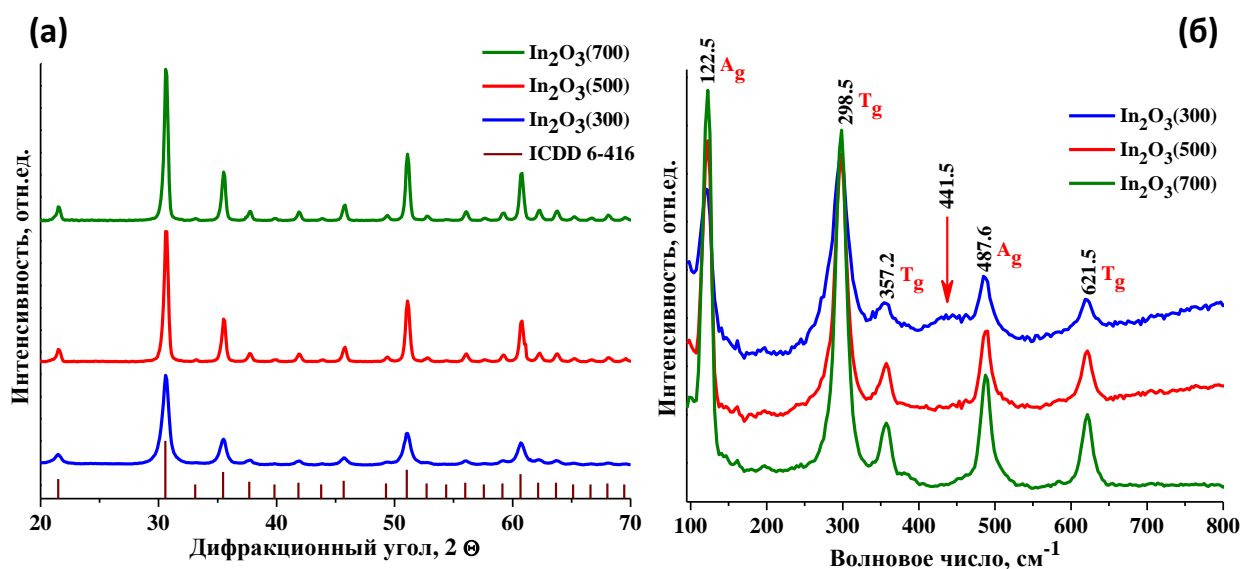


Рис. 54. Дифрактограммы (а) и спектры комбинационного рассеяния (б) нанокристаллических образцов In_2O_3 .

Кристаллическая структура синтезированных образцов также была изучена методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). На спектрах КР (рис. 54б) выделяются характерные моды, соответствующие объемно-центрированной кубической структуре In_2O_3 . Однако спектр образца $\text{In}_2\text{O}_3(300)$ содержит широкую полосу при 441.5 cm^{-1} , соответствующую суперпозиции поверхностных мод. Эти моды колебаний характерны для порошков с размером частиц в нанометровом диапазоне и указывают на высокую дефектность поверхностного слоя. Стоит также отметить, что с увеличением температуры

³ При подготовке данного раздела использована статья автора: Nasriddinov, A.; Tokarev, S.; Fedorova, O.; Bozhev, I.; Romyantseva, M. In_2O_3 Based Hybrid Materials: Interplay between Microstructure, Photoelectrical and Light Activated NO_2 Sensor Properties // Chemosensors, 2022, 10(4), 135.

отжига фон спектров КР становится горизонтальным. Дефектная структура приводит к люминесценции образца под воздействием мощного источника излучения, что приводит к возрастанию базовой линии при больших значениях волнового числа. Этот наблюдаемый результат подтверждает дефектную структуру поверхности образцов, отожженных при более низких температурах.

Таблица 11. Фазовый состав, размер кристаллитов d_{XRD} и удельная площадь поверхности нанокристаллических образцов In_2O_3 , отожженных при температурах 300, 500 и 700°C.

Образец	Фазовый состав	d_{OCP} , нм	$S_{уд}$, м ² /г
$In_2O_3(300)$	In_2O_3 биксбиит	7.3 (222)	84 ± 4
$In_2O_3(500)$		24.2 (222)	6 ± 1
$In_2O_3(700)$		28.5 (222)	3 ± 1

На рис.55а представлены результаты исследования образцов методом термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ- H_2). Можно выделить две области поглощения водорода - низкотемпературную (до 400°C) и высокотемпературную (после 400°C). Поглощение водорода при низких температурах обусловлено восстановлением поверхностных ОН-групп и различных форм хемосорбированного кислорода:



В высокотемпературной же области поглощение обусловлено восстановлением In_2O_3 до металлического индия:



Количество поглощенного водорода рассчитывали по площади пиков, калибровку проводили по оксиду серебра (Ag_2O). Количество моль водорода, поглощенного в двух температурных интервалах, представлен в таблице 12 в расчете на 1 моль In_2O_3 .

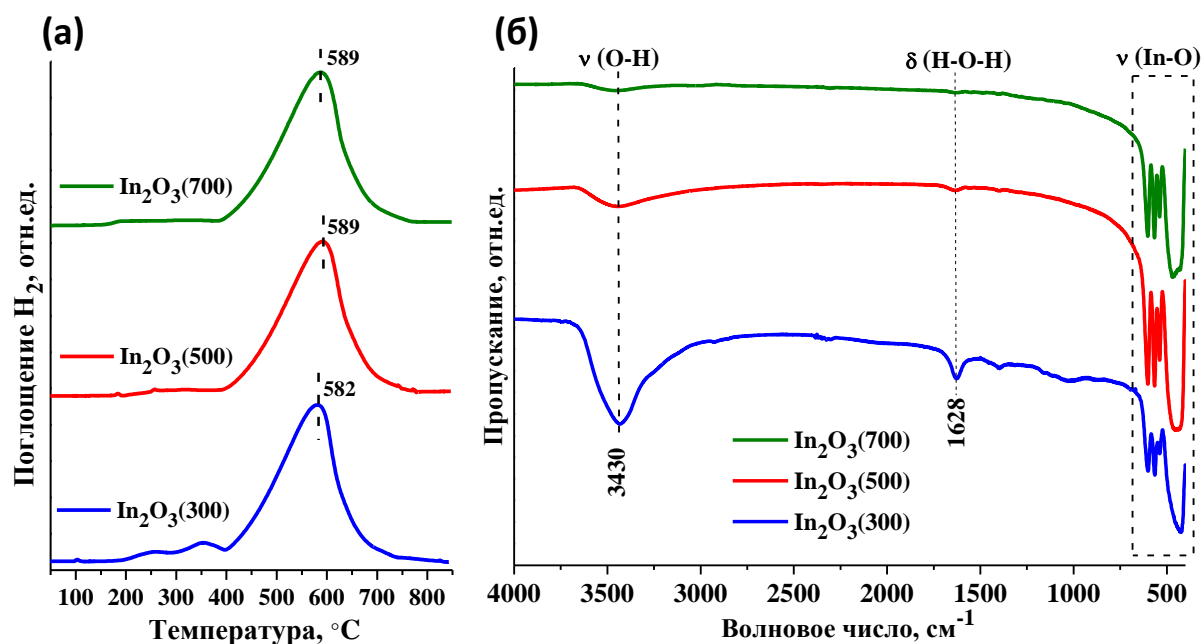


Рис. 55. Профили ТПВ-Н₂ (а) и ИК-спектры (б) нанокристаллических образцов In₂O₃ с разной температурой отжига.

В низкотемпературной области количество поглощённого водорода в 2 раза больше в случае наиболее дисперсного образца In₂O₃(300), что указывает на большее количество поверхностных ОН групп и хемосорбированного кислорода. В высокотемпературной области наблюдается повышение температуры максимума поглощения Н₂ с возрастанием температуры отжига образца, что обусловлено увеличением размера частиц и уменьшением концентрации дефектов в кристаллической структуре In₂O₃. Общее количество поглощенного водорода при восстановлении In₂O₃ составляет от $n = 2.8$ до $n = 3.0$ моль Н₂ на 1 моль In₂O₃ (табл. 12), что вполне соответствует теоретическому значению ($n = 3$ моль) восстановления оксида индия до металла (реакция 56).

Таблица 12. Количество водорода, поглощенного при восстановлении In₂O₃, полученного при различных температурах отжига.

Образец	Поглощение Н ₂ , моль Н ₂ / 1 моль In ₂ O ₃			
	Всего	T=25 – 400 °C	T=400 – 850 °C	T макс., °C
In ₂ O ₃ (300)	2.8 ± 0.3	0.2 ± 0.02	2.6 ± 0.2	582
In ₂ O ₃ (500)	2.9 ± 0.3	0.1 ± 0.01	2.8 ± 0.3	589
In ₂ O ₃ (700)	3.0 ± 0.3	0.1 ± 0.01	2.9 ± 0.3	589

ИК-спектры образцов представлены на рис. 55б. В спектрах присутствуют пики, отвечающие колебаниям связей In-O ($400-600\text{ см}^{-1}$), адсорбированной воды (1628 см^{-1}) и гидроксильных групп ($3000-3670\text{ см}^{-1}$). С увеличением температуры отжига наблюдается уменьшение концентрации OH-групп на поверхности, при этом образец $\text{In}_2\text{O}_3(300)$ содержит наибольшее количество OH-групп, что полностью согласуется с результатами ТПВ- H_2 .

Электрофизические свойства образцов $\text{In}_2\text{O}_3(300)$, $\text{In}_2\text{O}_3(500)$ и $\text{In}_2\text{O}_3(700)$ были исследованы в интервале температур $300 - 25^\circ\text{C}$ в потоке сухого воздуха. Для всех образцов температурная зависимость электропроводности имеет сложный характер. Поэтому температурные зависимости проводимости были построены в координатах Мотта [290], отвечающих механизму прыжковой проводимости через границы зёрен (рис. 56):

$$G = \frac{G_M}{T^{0.5}} \exp\left[-\left(\frac{T_M}{T}\right)^{0.25}\right], \quad (57)$$

где G_M ($\sim 1/T$) и T_M - параметры (проводимость и температура) Мотта.

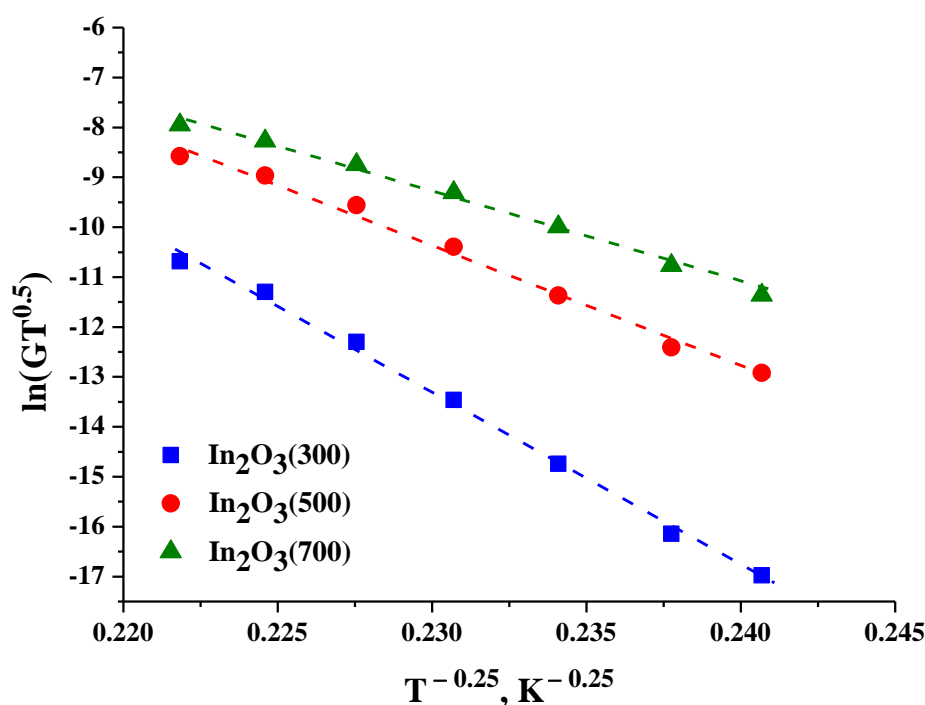


Рис. 56. Температурная зависимость проводимости образцов $\text{In}_2\text{O}_3(300)$, $\text{In}_2\text{O}_3(500)$ и $\text{In}_2\text{O}_3(700)$ в координатах Мотта в диапазоне температур $140 - 25^\circ\text{C}$.

Полученные зависимости имеют линейный вид для диапазона температур $140 - 25^\circ\text{C}$. Из величины тангенса угла наклона прямой $\ln(GT^{0.5}) = f(T^{-0.25})$ (рис.55) была рассчитана величина T_M . Далее используя уравнения (58 - 60) были рассчитаны следующие

характеристические параметры – $N(E_F)$, R_{hop} , W_{hop} , где $N(E_F)$ - плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, R_{hop} - длина «прыжка» электрона, W_{hop} - энергия «прыжка» электрона, α - величина, описывающая пространственную степень локализации волновой функции, и равная 1.24 нм^{-1} , k_B – константа Больцмана.

$$T_M = \frac{16\alpha^3}{k_B N(E_F)} \quad (58)$$

$$R_{hop} = \left(\frac{9}{8\pi\alpha k_B T N(E_F)} \right)^{0.25} \quad (59)$$

$$W_{hop} = \frac{3}{4\pi R_{hop}^3 N(E_F)} \quad (60)$$

В таблице 13 приведены параметры, характеризующие проводимость исследуемых образцов в рамках модели Мотта.

Таблица 13. Параметры, рассчитанные в рамках модели проводимости Мотта.

Образец	T_M * 10^9 , К	$N(E_F)$ * 10^{17} , эВ^{-1} * см^{-3}	R_{hop} , нм		W_{hop} , нм	
			25°C	140°C	25°C	140°C
In ₂ O ₃ (300)	14.5	0.24	26.05	24.01	0.55	0.7
In ₂ O ₃ (500)	3.5	1.01	18.26	16.83	0.38	0.49
In ₂ O ₃ (700)	1.16	3.05	13.85	12.77	0.29	0.37

В рамках модели Мотта подразумевается активационный характер проводимости, который показывает наличие барьеров, причем высота барьера прямопропорциональна сопротивлению материала. В данном случае величина сопротивления коррелирует с размером зерна в ряду In₂O₃(300) > In₂O₃(500) > In₂O₃(700). Рассчитанные значения энергии «прыжка» электрона или же энергии активации (W_{hop}) для интервала температур 25 – 140 °С также меняется монотонно, что может быть связано с увеличением размера кристаллитов, приводящего как к уменьшению высоты межзёренных барьеров, так и к смещению уровня Ферми относительно края зоны проводимости.

Фотопроводимость нанокристаллического In₂O₃ и гибридных материалов была исследована в условиях освещения синим светом ($\lambda_{\text{макс}} = 470 \text{ нм}$). Кривые нарастания и спада проводимости образцов при включении и выключении освещения, соответственно,

представлены на рис. 57. Для чистого оксида индия изменение проводимости под действием света видимого диапазона может быть связано с ионизацией дефектных уровней в запрещенной зоне полупроводника, так как величина энергии кванта, соответствующая эмиссии синего светодиода, меньше величины запрещенной зоны оксида индия.

По полученным спектрам оптического поглощения немодифицированных полупроводниковых матриц In_2O_3 с разной температурой отжига были рассчитаны значения оптической ширины запрещенной зоны путем построения кривой Таука, методика приведена в разделе 3.1.2. Полученные результаты показывают, что увеличение температуры отжига приводит к уменьшению оптической ширины запрещенной зоны $\text{In}_2\text{O}_3(300)$ (2.95 эВ) > $\text{In}_2\text{O}_3(500)$ (2.91 эВ) > $\text{In}_2\text{O}_3(700)$ (2.89 эВ), что приводит к уменьшению длины диффузии фотовозбуждённых носителей заряда из дефектных уровней в зону проводимости. С другой стороны, высокая температура отжига приводит к увеличению кристалличности и уменьшению концентрации дефектов. Кроме того, увеличивается вероятность объемной рекомбинации носителей заряда. Поскольку начальный участок кривой нарастания фотопроводимости определяется только процессами генерации носителей заряда, то учитывая вышеуказанные рассуждения можно заключить, что с увеличением температуры отжига уменьшается концентрация дефектов, вносящих вклад в фотопроводимость, а также уменьшается длина диффузии заряда. Результатом является более высокая скорость выхода кривой фотопроводимости на насыщение и минимальный фотоотклик для образца $\text{In}_2\text{O}_3(700)$, в то время как для образцов $\text{In}_2\text{O}_3(300)$ и $\text{In}_2\text{O}_3(500)$ за тот же промежуток времени не наблюдается выхода на насыщение (рис. 57а). Для гибридных образцов кривая нарастания фотопроводимости определяется инжекцией электронов в зону проводимости полупроводниковой матрицы. Уменьшение оптической ширины запрещенной зоны с увеличением температуры отжига может привести к смещению положения зоны проводимости относительно уровня Ферми, следствием которого может быть более эффективный перенос фотовозбуждённых электронов из НСМО комплекса в ЗП полупроводника.

Кривые нарастания и спада фотопроводимости для чистых образцов In_2O_3 изменяются во времени по экспоненциальным законам (61) и (62), соответственно. Кинетика этих процессов является замедленной по сравнению со скоростями, характерными для изменения фотопроводимости гибридных материалов. Однако для гибридных материалов кривые спада фотопроводимости имеют более сложный характер. В этих случаях кинетика фотопроводимости не может быть описана единым законом и

временем релаксации, т.к. она существенно зависит от особенностей процессов рекомбинации. Так, кривые релаксации имеют вид кривых с изломом, характерным для образцов со структурными дефектами, играющими роль ловушек неравновесных носителей заряда [110]. Они состоят из начального участка с большим наклоном, который соответствует релаксации «быстрой» электронной составляющей и более «медленного» (инерционного) участка, соответствующего релаксации дырочной составляющей фотопроводимости, т.е. происходит медленное освобождение захваченных дырок с постоянной скоростью. В литературе приводится, что такие дырки расположены на так называемых уровнях прилипания, т.е. такие ловушки, которые будучи заняты электронами, не могут дополнительно захватить и дырку (и наоборот), так что в них не происходит рекомбинация носителей заряда [79,110].

$$\sigma(t) = \sigma_0 [1 - \exp(-t / \tau_{ph})] \quad (61)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t / \tau_{rel}) \quad (62)$$

где σ_0 – проводимость в стационарном состоянии, τ_{ph} – время фотоотклика, τ_{rel} – время релаксации фотопроводимости.

Рассчитанные времена отклика и релаксации для чистых полупроводниковых матриц, полученные по результатам аппроксимации кривых фотопроводимости экспоненциальными функциями (61) и (62), приведены в таблице 14. Стоит отметить, что авторами работы [100] было установлено, что в образцах нанокристаллического SnO_2 , сенсibilизированного квантовыми точками CdSe , также было обнаружено увеличение фотопроводимости с увеличением температуры отжига матрицы. Коллектив авторов в работе [291] исследовал фотогенерацию носителей заряда в толстых пленках SnO_x при подсветке УФ светом. Было обнаружено, что повышение температуры отжига SnO_x приводит к уменьшению времени нарастания и спада концентрации свободных носителей заряда. Авторы связали наблюдаемую тенденцию с уменьшением концентрации кислородных вакансий на поверхности образцов, которые играют роль электронных ловушек.

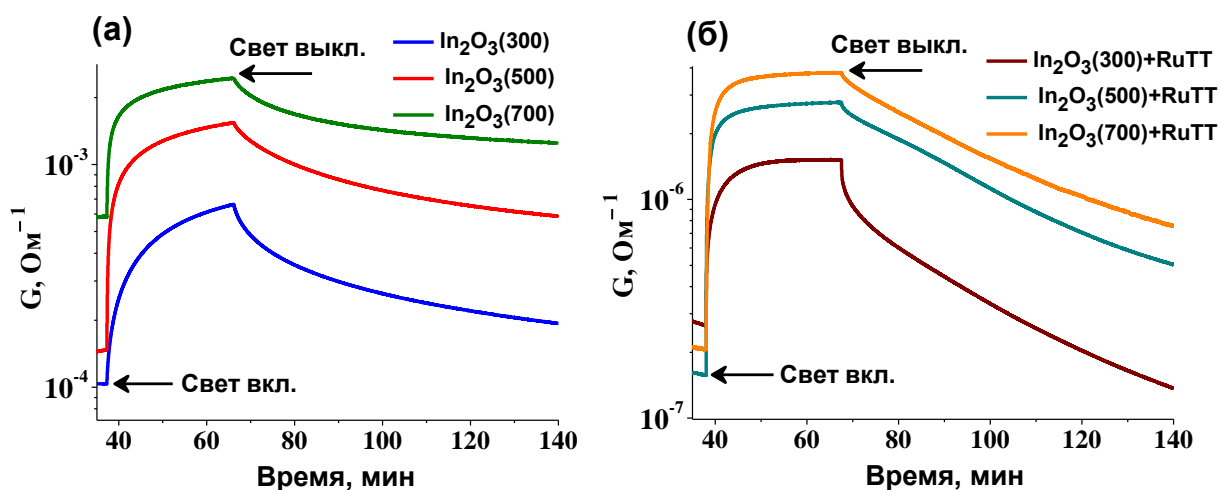


Рис. 57. Изменение проводимости In_2O_3 с разным размером зерна (а) и гибридных материалов (б) в условиях облучения.

В таблице 14 представлены средние значения сопротивлений сенсоров в темновых условиях и при постоянном освещении в сухом воздухе, полученные после 1 часа измерений в соответствующих условиях. Уменьшение сопротивления всех сенсоров при подсветке может быть обусловлено фотодесорбцией кислорода, адсорбированного в потоке воздуха в темновых условиях. Увеличение размеров зерен In_2O_3 сопровождается уменьшением сопротивления в темновых условиях, что может быть связано с уменьшением вклада потенциальных барьеров на границах зёрен.

Таблица 14. Сопротивление сенсоров в темновых условиях и при освещении синим светом и времена отклика и релаксации в сухом воздухе при комнатной температуре.

Образец	R_{Dark} , Ом	R_{Light} , Ом	$R_{\text{Dark}}/R_{\text{Light}}$	τ_{ph} , мин	τ_{rel} , мин
$\text{In}_2\text{O}_3(300)$	7.6×10^3	10^3	7.6	12.9	19.6
$\text{In}_2\text{O}_3(500)$	2.6×10^3	4.6×10^2	5.7	7.1	23.2
$\text{In}_2\text{O}_3(700)$	7.2×10^2	4.0×10^2	1.8	5.5	25.8
$\text{In}_2\text{O}_3(300)+\text{RuTT}$	1.6×10^6	6.5×10^5	2.5	-	-
$\text{In}_2\text{O}_3(500)+\text{RuTT}$	5.3×10^5	9.4×10^4	5.6	-	-
$\text{In}_2\text{O}_3(700)+\text{RuTT}$	4.2×10^5	8.6×10^4	4.9	-	-

На рис. 58 показано изменение сопротивления сенсоров на основе чистых оксидов и гибридных материалов при периодическом освещении синим светом в присутствии различных концентраций NO_2 (0.1–0.25–0.5–1.0 ppm).

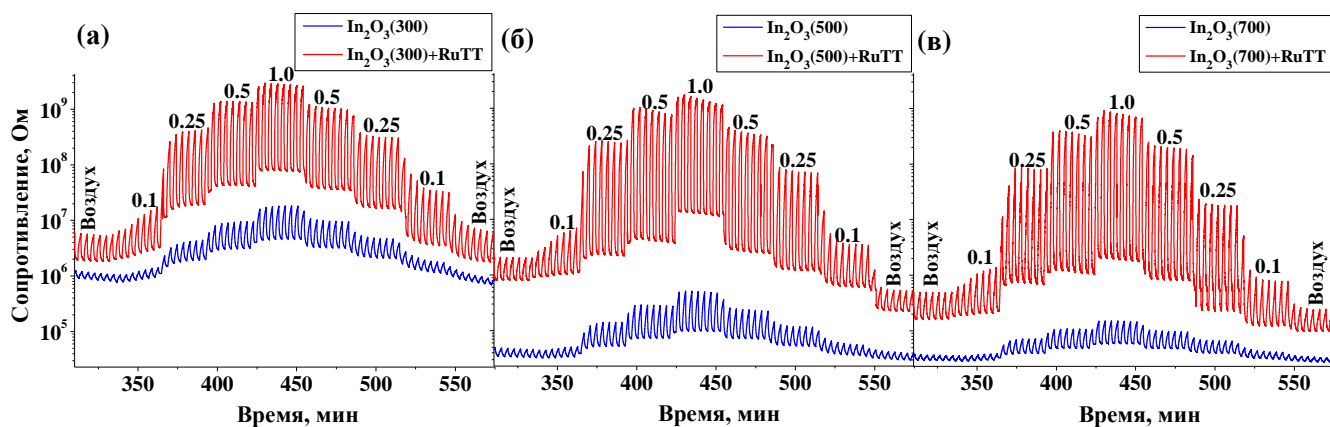


Рис. 58. Изменение сопротивления чистых оксидов и гибридных материалов при периодическом освещении синим светодиодом в присутствии различных концентраций NO_2 (0.1-0.25-0.5-1.0 ppm) на основе образцов (а) $\text{In}_2\text{O}_3(300)$, (б) $\text{In}_2\text{O}_3(500)$ и (в) $\text{In}_2\text{O}_3(700)$.

Из полученных данных величину сенсорного отклика рассчитывали по формуле (39), а величину фотоотклика — по формулам (40-41). Концентрационные зависимости сенсорного сигнала и фотоотклика полупроводниковых оксидов и гибридов представлены на рис. 59.

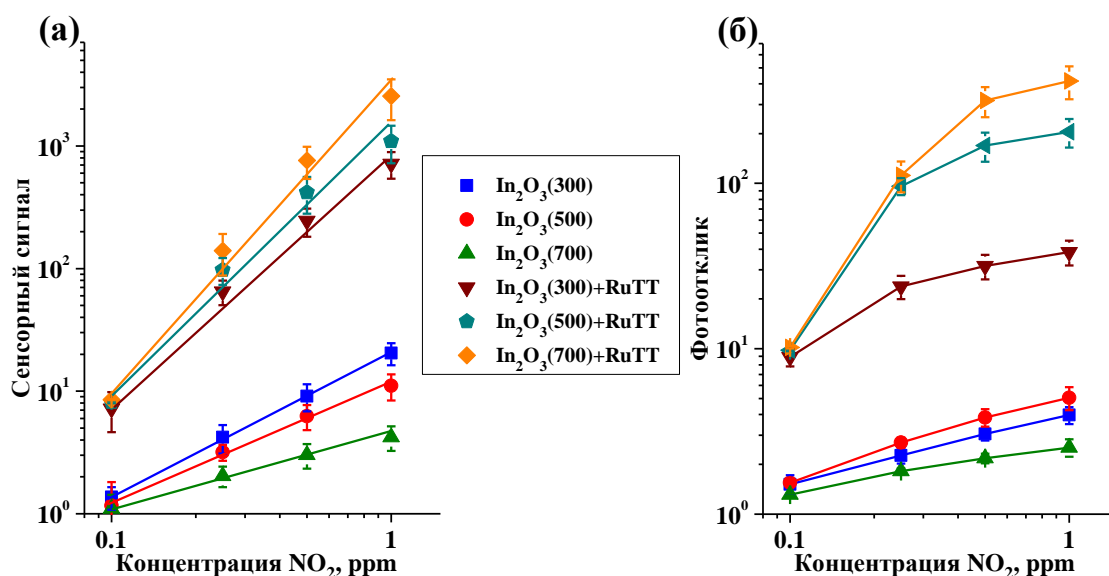


Рис. 59. Зависимость сенсорного сигнала (а) и фотоотклика (б) образцов $\text{In}_2\text{O}_3(300)$, $\text{In}_2\text{O}_3(500)$, $\text{In}_2\text{O}_3(700)$ и гибридных материалов на их основе от концентрации NO_2 .

Введение фотосенсибилизатора в нанокристаллический оксид In_2O_3 с разным размером кристаллитов приводит к увеличению сенсорного сигнала и фотоотклика на 2–3 порядка. Для немодифицированного In_2O_3 величина сенсорного сигнала коррелирует с удельной площадью поверхности и обратно пропорциональна размеру кристаллитов. Для гибридных материалов, как сенсорный сигнал, так и фотоотклик увеличиваются с ростом размеров кристаллитов In_2O_3 .

Наблюдаемые тенденции могут быть объяснены следующим образом. С одной стороны, In_2O_3 с минимальными размерами кристаллических зерен имеет существенное преимущество перед образцами с большим размером кристаллитов, поскольку характеризуется большей удельной площадью поверхности, что приводит к более интенсивному взаимодействию полупроводника с газовой фазой и, как следствие, к увеличению сенсорного сигнала. Такая зависимость реализуется при детектировании NO_2 сенсорами на основе немодифицированного In_2O_3 . Однако следствием уменьшения кристаллических зёрен является увеличение высоты потенциальных барьеров на межзеренных границах, что в свою очередь может привести к уменьшению подвижности электронов и вероятности их туннелирования [292,293]. Это приводит к увеличению сопротивления при уменьшении размера кристаллитов (рис. 58 и табл. 14). Полученный результат согласуется с расчетными значениями энергии активации (W_{hop}) для образцов In_2O_3 при комнатной температуре: $\text{In}_2\text{O}_3(300)$ (0.55 эВ) > $\text{In}_2\text{O}_3(500)$ (0.38 эВ) > $\text{In}_2\text{O}_3(700)$ (0.29 эВ). С другой стороны, кристаллическая структура материалов, полученных при низкой температуре отжига, более дефектна, что было показано выше методом спектроскопии КР (рис. 54б). Концентрацию структурных дефектов, которые действуют как ловушки, следует рассматривать как основной фактор, уменьшающий количество неравновесных носителей заряда - фотогенерированных из гетероциклического комплекса Ru(II) электронов, обеспечивающих фотоотклик и сенсорный сигнал гибридных материалов при детектировании NO_2 в условиях фотоактивации. В связи с этим наиболее совершенный по структуре образец $\text{In}_2\text{O}_3(700)+\text{RuTT}$ демонстрирует максимальные величины сенсорного сигнала и фотоотклика.

3.1.8. Исследование селективности гибридных материалов

Гибридные материалы демонстрируют очень низкую чувствительность по отношению к газам-восстановителям CO , NH_3 и H_2S (рис. 60). Для эффективного детектирования этих газов необходимо наличие хемосорбированного кислорода на поверхности полупроводникового оксида. В то же время использование освещения приводит к фотодесорбции кислорода и, как следствие, снижению чувствительности материалов к газам-восстановителям при комнатной температуре. Интересным фактом является появление заметный сенсорного отклика гибридного материала $\text{In}_2\text{O}_3+\text{RuTT}$ при детектировании SO_2 . Это может быть связано с тем, что на поверхности полупроводниковых оксидов SO_2 и NO_2 адсорбируются подобным образом, а образующиеся при адсорбции SO_2 поверхностные сульфатные группы могут быть десорбированы в темновых условиях только при высоких температурах [294,295]. Более

высокая основность In_2O_3 по сравнению с SnO_2 обеспечивает более высокую сенсорную чувствительность гибридного материала $\text{In}_2\text{O}_3+\text{RuTT}$ при детектировании SO_2 , поскольку сила и характер взаимодействия диоксида серы с поверхностью оксидов определяются основностью последних.

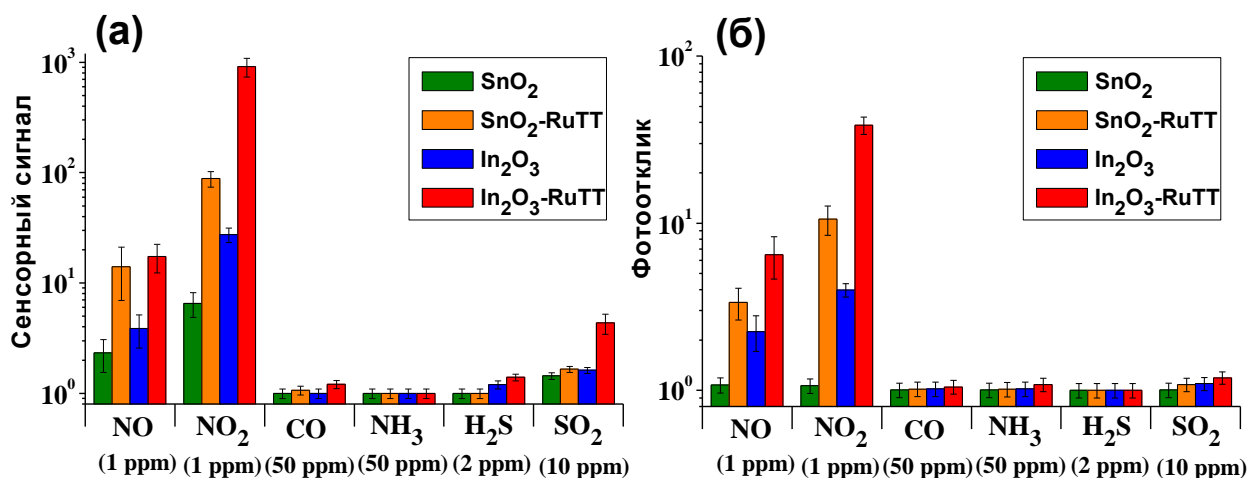


Рис. 60. Сравнение фотоотклика и сенсорного сигнала гибридных материалов при детектировании различных газов при комнатной температуре в условиях периодической подсветки синим светом.

При комнатной температуре при периодическом освещении синим светом гибридные материалы SnO_2+RuTT и $\text{In}_2\text{O}_3+\text{RuTT}$ способны детектировать NO (в диапазоне концентраций sub-ppm) в присутствии высоких концентраций (десятки ppm) широкого спектра восстановительных газов. В то же время в присутствии таких сильных электронных акцепторов, как NO_2 и O_3 [253,296], селективное детектирование NO будет невозможно. Гибридные материалы SnO_2+RuTT и $\text{In}_2\text{O}_3+\text{RuTT}$ могут быть перспективны для анализа концентрации NO в выдыхаемом воздухе для неинвазивной диагностики заболеваний органов дыхания, поскольку ни NO_2 , ни озон в выдыхаемом воздухе не обнаружены [297].

3.1.9. Заключение

Модификация комплексами Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина, содержащих гетероциклические заместители, позволяет сместить диапазон оптической чувствительности широкозонных полупроводниковых оксидов в видимую область спектра и увеличить их сенсорный отклик при детектировании

оксидов азота NO и NO₂ при комнатной температуре в условиях фотоактивации светом видимого диапазона.

Природа гетероциклического заместителя в комплексе Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина значительно влияет на величину фотоотклика и сенсорного сигнала при детектировании оксидов азота NO и NO₂. Так, наличие в структуре комплекса RuTT второго тиофенового ядра повышает π*-уровень координированного лиганда, что улучшает его донорные свойства. Этот комплекс обладает большим временем жизни люминесценции, замедленной фосфоресценцией, в нём реализуется механизм релаксации возбуждённого состояния с переносом электрона в зону проводимости полупроводникового оксида, что способствует эффективной фотосенсибилизации нанокристаллических полупроводников и увеличивает чувствительность гибридных материалов при детектировании оксидов азота.

Методом *in-situ* ИК-спектроскопии диффузного отражения установлено, что адсорбция NO и NO₂ на поверхности гибридных материалов происходит с образованием NO_x⁻ - групп. Наиболее интенсивные полосы поглощения отвечают бидентатным нитритным группам - NO₂⁻, которые при адсорбции NO₂ возникают при непосредственном захвате электронов из зоны проводимости полупроводника. Образование групп NO₂⁻ при взаимодействии материалов с NO может быть связано с окислением молекул монооксида азота кислородом, хемосорбированным на поверхности нанокристаллических полупроводников.

Результаты исследований методами ЭПР и DRIFTS показали, что во влажной атмосфере на поверхности полупроводниковых оксидов гидроксильные группы замещают хемосорбированные молекулы кислорода, играющие ключевую роль в окислении молекул NO, в результате чего наблюдается снижение сенсорного сигнала материалов при детектировании NO во влажном воздухе.

Установлено, что при детектировании оксидов азота сенсорный сигнал немодифицированных полупроводниковых оксидов коррелирует с их удельной площадью поверхности, тогда как для гибридных материалов и сенсорный сигнал, и фотоотклик увеличиваются с повышением температуры отжига полупроводникового оксида, обеспечивающим уменьшение концентрации дефектов в кристаллической структуре полупроводника, которые играют роль ловушек для фотогенерированных электронов.

3.2. Неорганические нанокомпозиты SnO₂/ TiO₂@M, где M = Pt, Au, Ag⁴

3.2.1. Фазовый состав, размер частиц и параметры микроструктуры нанокомпозитов

Результаты исследования высушенных золь наночастиц металлов методом рентгеновской дифракции показали, что синтезированные наночастицы золота (НЧ Au) и серебра (НЧ Ag) соответствуют кубической фазе с пространственной группой *Fm3m*. На дифрактограммах наблюдаются узкие рефлексы, свидетельствующие об образовании хорошо закристаллизованных частиц (рис. 61 а,б).

На рис. 61 (в,г) представлены спектры оптического поглощения золь наночастиц. Из-за сильного поглощения НЧ Au в зеленой области спектра ($\lambda_{\text{max}} = 520$ нм) и НЧ Ag в УФ области ($\lambda_{\text{max}} = 392$ нм), связанного с эффектом поверхностного плазмонного резонанса, золь наночастиц золота имеет рубиново-красный цвет, а золь наночастиц серебра имеет светло-жёлтую окраску. Симметричная форма полос поглощения плазмонного резонанса указывает на распределение частиц в узком интервале по размерам.

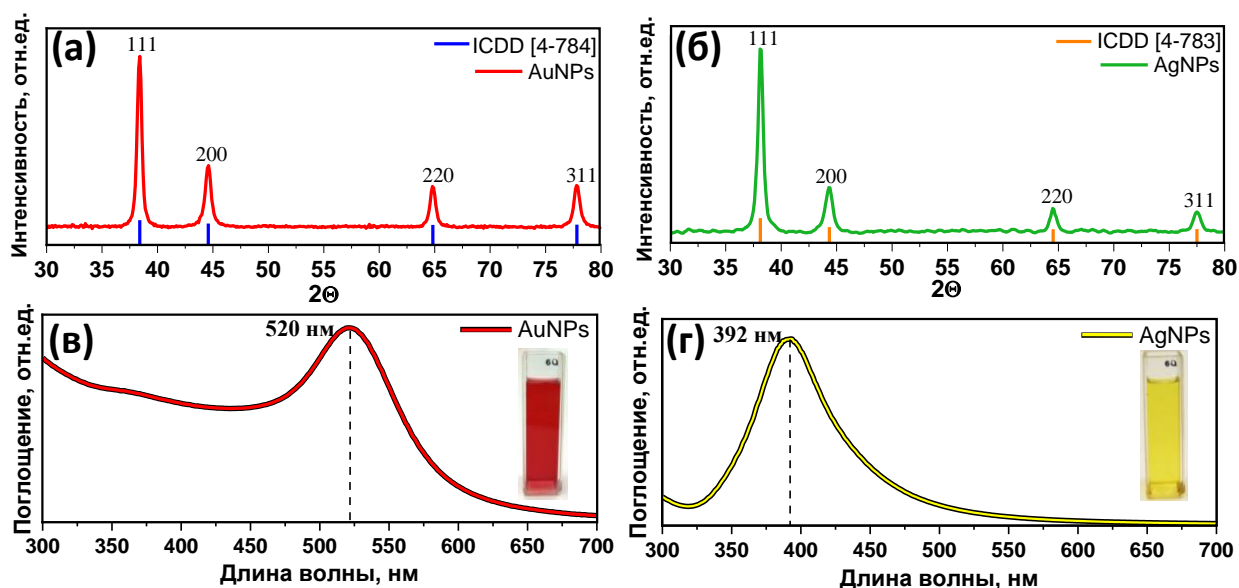


Рис. 61. Дифрактограммы (а, б) и спектры поглощения (в, г) наночастиц золота и серебра.

Исследование методом ПЭМ показало формирование наночастиц сферической формы со средним размером частиц 17 ± 4 нм для НЧ Au и 13 ± 3 нм для НЧ Ag (рис. 62).

⁴ При подготовке данного раздела диссертации использована статья автора:

A. Nasriddinov, V. Platonov, A. Garshev and M. Rumyantseva. Low Temperature HCHO Detection by SnO₂/TiO₂@Au and SnO₂/TiO₂@Pt: Understanding by In-Situ DRIFT Spectroscopy // *Nanomaterials*, 2021, 11, 2049.

Полученные данные хорошо согласуются с размерами кристаллитов, рассчитанными по формуле Шеррера: 16 нм для НЧ Au и 13 нм для НЧ Ag.

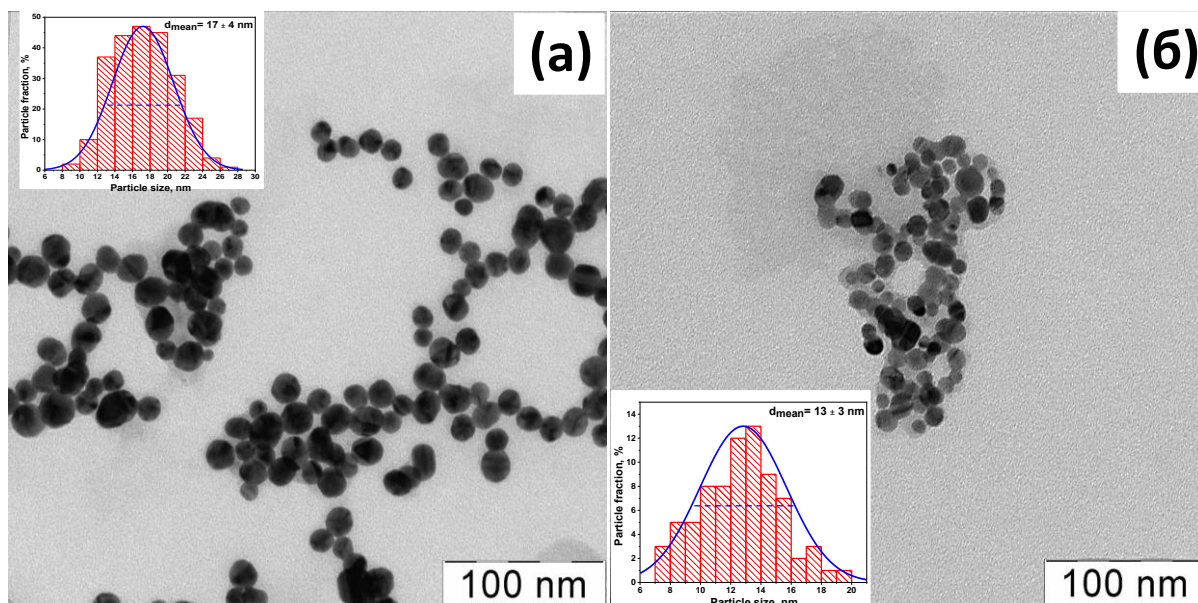


Рис. 62. Изображения ПЭМ наночастиц золота (а) и серебра (б).

Фазовый состав полученных нанокомпозитов $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@M$ ($M = \text{Pt}, \text{Au}, \text{Ag}$) (рис. 63) был охарактеризован с использованием дифракционных данных ICDD PDF-2 для SnO_2 (41–1445), TiO_2 (анатаз, 21–1272), Au (4-784), Ag (4-783) и PtO (43–1100). На рентгенограммах отчетливо видны рефлексы, соответствующие фазе SnO_2 с тетрагональной структурой касситерита. Другие возможные кристаллические фазы не обнаружены, так как их концентрация мала, а их дифракционные максимумы перекрываются с интенсивными и широкими рефлексами фазы SnO_2 .

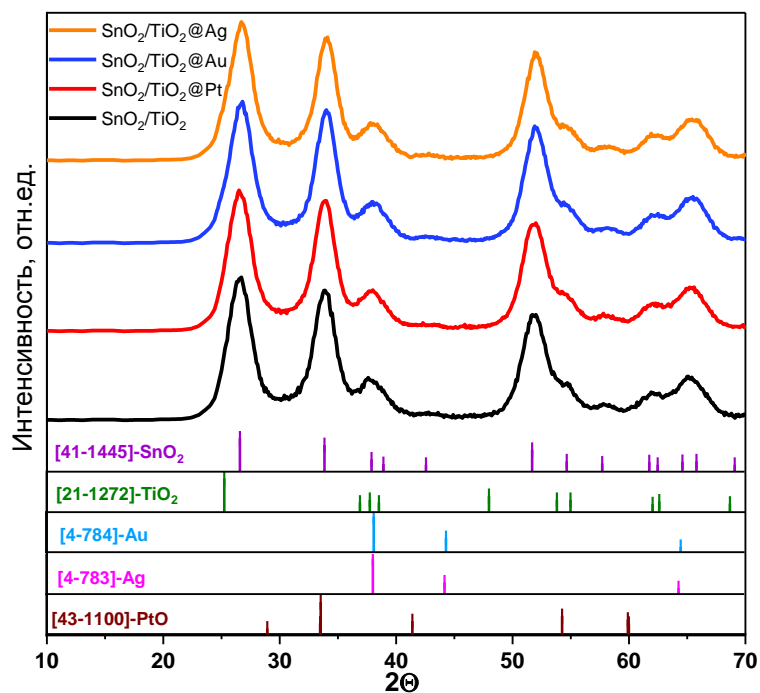


Рис.63. Рентгенограммы синтезированных образцов.

Композиты SnO₂/TiO₂ были получены с соотношением [Ti]/([Ti]+[Sn]) = 3, 6 и 12 мол.%. На дифрактограммах наноконкомпозитов проявляются рефлексы только от фазы SnO₂ со структурой касситерита. Для анализа возможности образования твердых растворов SnO₂/TiO₂ в образцы дополнительно вводили монокристаллический Ge в качестве внутреннего стандарта. Отсутствие смещения дифракционных максимумов SnO₂ позволило заключить, что в использованных условиях синтеза твердые растворы SnO₂/TiO₂ не образуются. На спектрах комбинационного рассеивания также не было обнаружено смещение пиков, относящихся к характерным модам колебания связи Sn-O: A_{1g} (621.5 см⁻¹) и B_{2g} (768 см⁻¹). Однако при монотонном увеличении содержания TiO₂ наблюдается снижение интенсивности широкой полосы при 562 см⁻¹, отвечающей поверхностным модам в нанокристаллических образцах. Этот факт косвенно свидетельствует об образовании сегрегаций TiO₂ на поверхности зерен нанокристаллического SnO₂. Для определения наиболее вероятной модификации, нанокристаллический TiO₂ был синтезирован по методике, аналогичной описанной в разделе 2.1.5. Результаты исследований методами рентгеновской дифракции и спектроскопии КР указывают на образование TiO₂ со структурой анатаза (рис. 64 а,б).

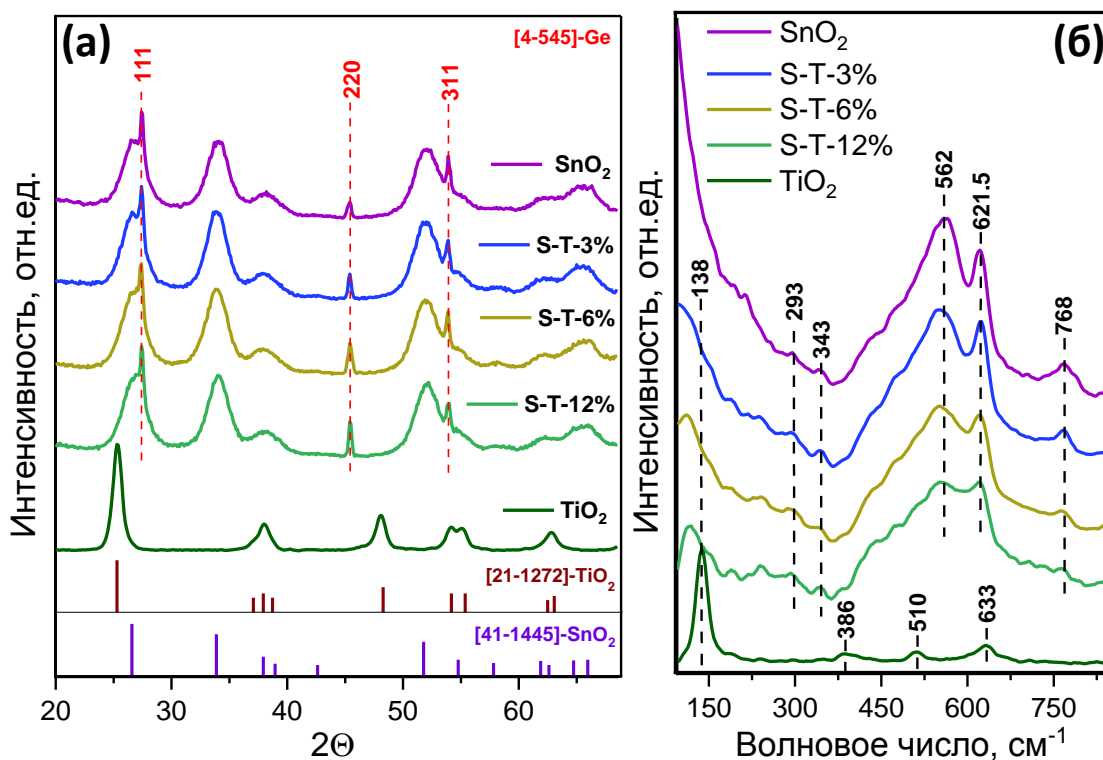


Рис. 64. Дифрактограммы (а) и спектры КР (б) синтезированных SnO₂, TiO₂ и композитов SnO₂/TiO₂.

Согласно результатам EDX картирования (рис. 65 а,б,г) оксид титана имеет неоднородное распределение на поверхности оксида олова, находится в виде сегрегаций и островков. Области, обогащённые Sn и Ti, были подробно анализированы методом ПЭМ высокого разрешения (рис. 65 в,д,е). Так, в области, обогащенной Sn, можно выделить кристаллическую фазу SnO₂ с межплоскостным расстоянием 0.335 нм, отвечающим плоскости (100) касситерита. В области, обогащенной Ti, были обнаружены кристаллические частицы с межплоскостными расстояниями $d=0.187$ нм, соответствующими плоскости (200) анатаза. Таким образом, полученные данные позволяют предположить образование гетероструктур SnO₂(касситерит)/TiO₂(анатаз).

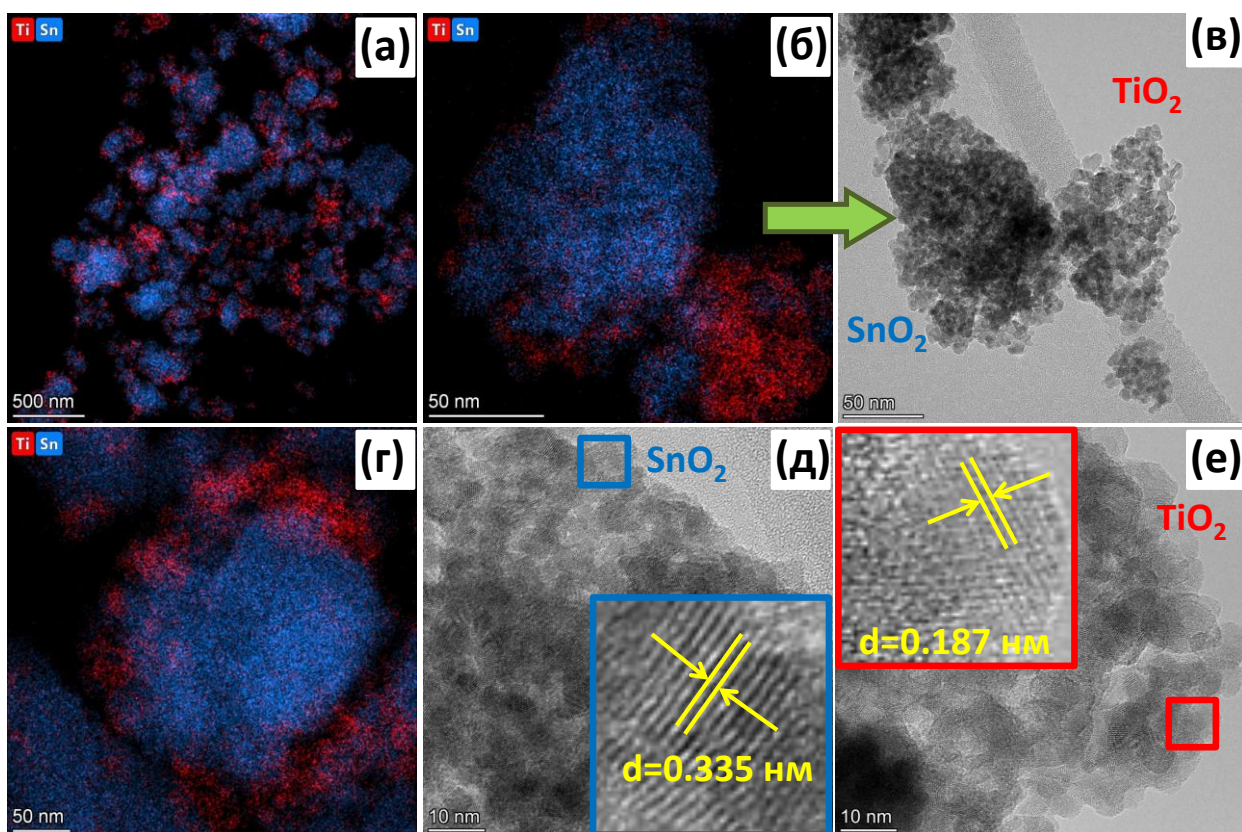


Рис. 65. Карты EDX (а, б, г) и изображения ПЭМ (в, д, е) композита $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$.

Согласно изображениям ПЭМ (рис. 66) нанокompозитов $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@M$ ($M = \text{Pt}, \text{Au}, \text{Ag}$), образцы состоят из сферических частиц SnO_2 со средним размером 4.5 ± 1 нм, что соответствует размерам кристаллических зерен, рассчитанным по уравнению Шеррера (Таблица 15). В составе нанокompозитов НЧ Au и Ag сохраняют свою сферическую форму и начальные размеры. Маленькие черные точки, различимые по контрасту на рис. 6бг, вероятно, соответствуют наночастицам платины (НЧ Pt).

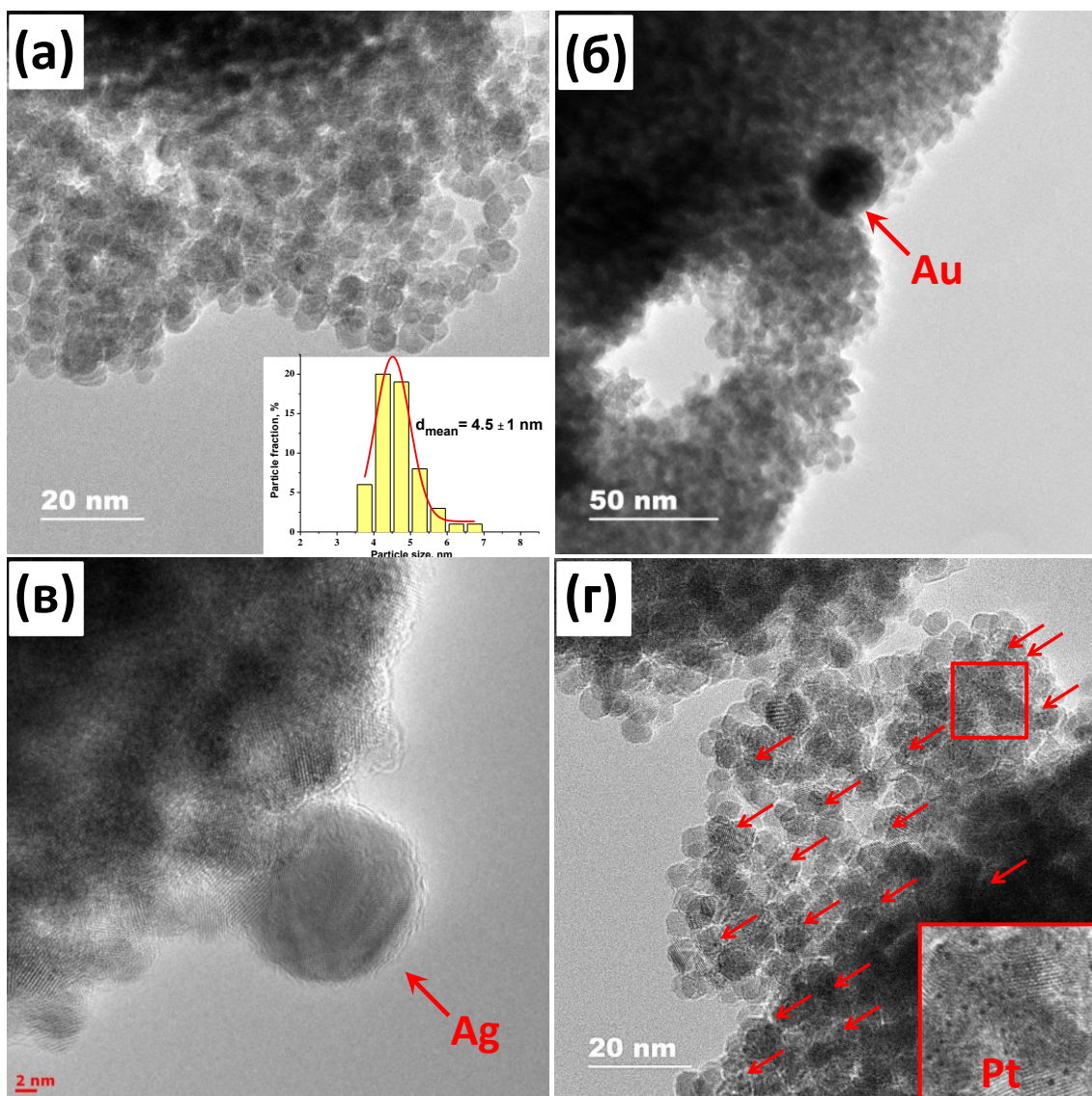


Рис. 66. Изображения ПЭМ SnO_2 (а) и нанокмозитов $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@Au$ (б), $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@Ag$ (в) и $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@Pt$ (г). Наночастицы платины обозначены красными стрелками.

Таблица 15. Параметры микроструктуры и состав синтезированных образцов.

Образец	$d_{\text{ОКР}}$, нм	$d_{\text{ПЭМ}}$, нм	$[\text{M}]/([\text{Ti}]+[\text{Sn}]+[\text{M}])$ масс. %	$[\text{Ti}]/([\text{Ti}]+[\text{Sn}]+[\text{M}])$ масс. %	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
НЧ Au	16 (111)	17 ± 4	-	-	-
НЧ Ag	13 (111)	13 ± 3			
$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$	4.3 (110) (SnO_2)	4.5 ± 1 (SnO_2)	-	1.4 ± 0.1	97 ± 4
$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@Pt$			1.0 ± 0.1	1.2 ± 0.1	90 ± 4
$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@Au$			1.2 ± 0.1	1.3 ± 0.1	85 ± 4
$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@Ag$			0.9 ± 0.1	1.2 ± 0.1	88 ± 4

M = Pt, Au или Ag, соответственно.

3.2.2. Состав поверхности нанокompозитов

Состав поверхности и химическое состояние элементов было исследовано методом РФЭС. На рис. 67 приведены спектры Sn3d и O1s в нанокompозитах SnO₂/TiO₂@M (M = Pt, Au, Ag). Во всех образцах олово представлено в виде Sn (IV); пики при энергиях связи 487.2 и 495.6 эВ относятся к Sn 3d_{5/2} и Sn 3d_{3/2}, соответственно [298]. Две компоненты в спектрах O1s, расположенные при 531.1 и 532.4 эВ, относятся к решётчному кислороду (O_{lat}) и хемосорбированным (O_{surf}) частицам кислорода либо гидроксильным ионам (O⁻, O²⁻ и OH⁻), соответственно. Можно заметить, что доля поверхностного кислорода, выраженная через соотношение площадей пиков O_{surf}/O_{lat}, для композита SnO₂/TiO₂ более чем в 2.5 раза превышает аналогичную величину для чистого SnO₂, а для нанокompозитов SnO₂/TiO₂@M (M = Pt, Au, Ag), напротив, наблюдается уменьшение доли поверхностного кислорода.

Соотношение величин работы выхода электрона для TiO₂ и SnO₂ при образовании n-p-гетероконтакта на границе SnO₂(касситерит)/TiO₂(анатаз) может привести к переносу электронов из зоны проводимости TiO₂ в зону проводимости SnO₂. Высокая концентрация электронов, в свою очередь, может приводить к усилению адсорбции молекул кислорода на поверхности нанокompозита. Различия величин работы выхода электрона для TiO₂, SnO₂ и наночастиц металлов приводит к образованию барьеров Шоттки на границе металл/полупроводник, вследствие чего происходит перераспределение электронов и изменение в соотношении O_{surf}/O_{lat} для нанокompозитов SnO₂/TiO₂@M (рис. 68).

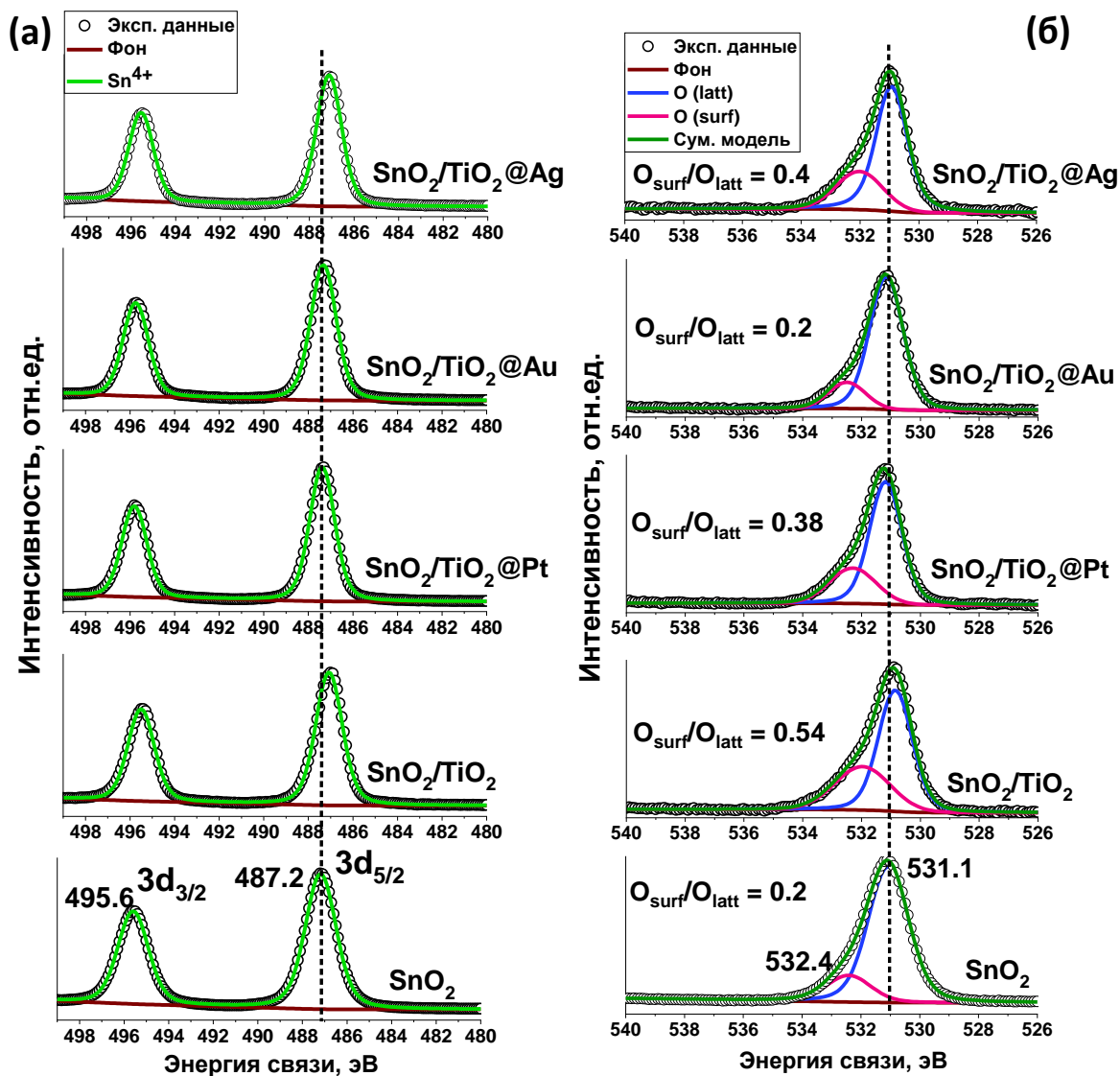


Рис. 67. РФЭ-спектры нанокмозитов SnO₂/TiO₂@M по регионам Sn3d и O1s.

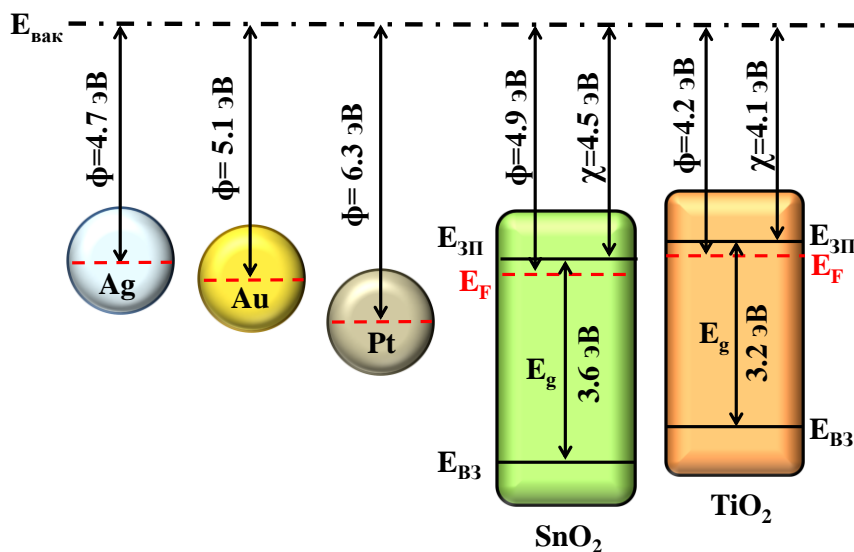


Рис. 68. Схематическое изображение расположения энергетических уровней объемных SnO₂, TiO₂ и работ выхода металлов Ag, Au, Pt.

РФЭ-спектры $Ti2p$, $Ag3d$, $Au4f$ и $Pt4f$ нанокomпозитов $SnO_2/TiO_2@M$ показаны на рис. 69. Пики с энергиями связи 458.9 и 464.7 эВ соответствуют элементам спин-орбитального расщепления $Ti\ 2p_{3/2}$ и $Ti\ 2p_{1/2}$ титана в степени окисления +4 [298]. Для нанокomпозитов энергия связи пика $Ti2p$ смещена в положительную сторону на 0.4 эВ. Это может быть связано с переносом электрона из TiO_2 к соответствующим наночастицам, у которых работа выхода больше при взаимодействии типа металл-носитель [299,300]. Согласно работам [298,301], в спектре $Pt4f$ пики при 73.1 эВ ($Pt\ 4f_{7/2}$) и 76.4 эВ ($Pt\ 4f_{5/2}$) могут быть обусловлены $Pt(II)$. Однако ИК-спектры (рис. 70а) показали, что количество гидроксильных групп почти одинаково во всех образцах. Следовательно, можно сделать вывод, что платина в композите находится в окисленной форме PtO . Спектр $Ag3d$ свидетельствует о том, что серебро находится в металлической форме, однако небольшое смещение на 0.3 эВ в сторону больших энергий связи может говорить о наличии тонкого оксидного слоя. РФЭ-спектр $Au\ 4f$ указывает на присутствие НЧ Au только в металлической форме [298].

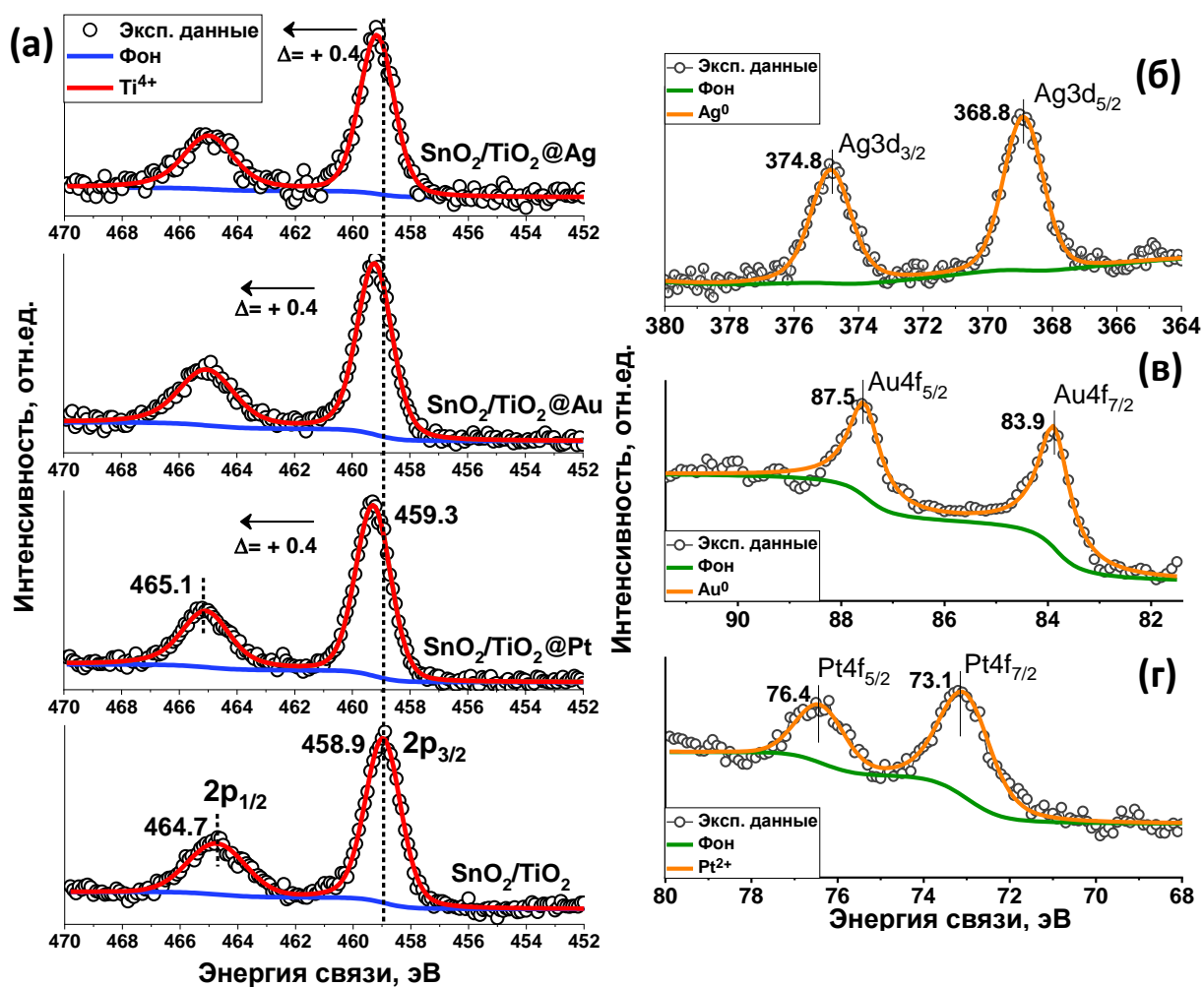


Рис. 69. РФЭ-спектры компонентов $Ti2p$, $Ag3d$, $Au4f$ и $Pt4f$ в нанокomпозитах.

ИК-спектры наноконпозитов (рис. 70а) включают интенсивную и широкую полосу поглощения, связанную с колебаниями Sn-O (530 см^{-1}) и O-Sn-O (620 см^{-1}) [302]. Пик при 1628 см^{-1} относится к деформационным колебаниям молекул воды, а широкий пик в диапазоне частот $2500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ – к валентным колебаниям поверхностных OH-групп [302]. По результатам ИК-Фурье-спектроскопии видно, что введение модификаторов не влияет на тип и концентрацию поверхностных OH-групп. Полосы поглощения, отвечающие колебаниям от модификаторов, в спектрах не проявляются из-за низкой концентрации модификаторов в составе наноконпозитов.

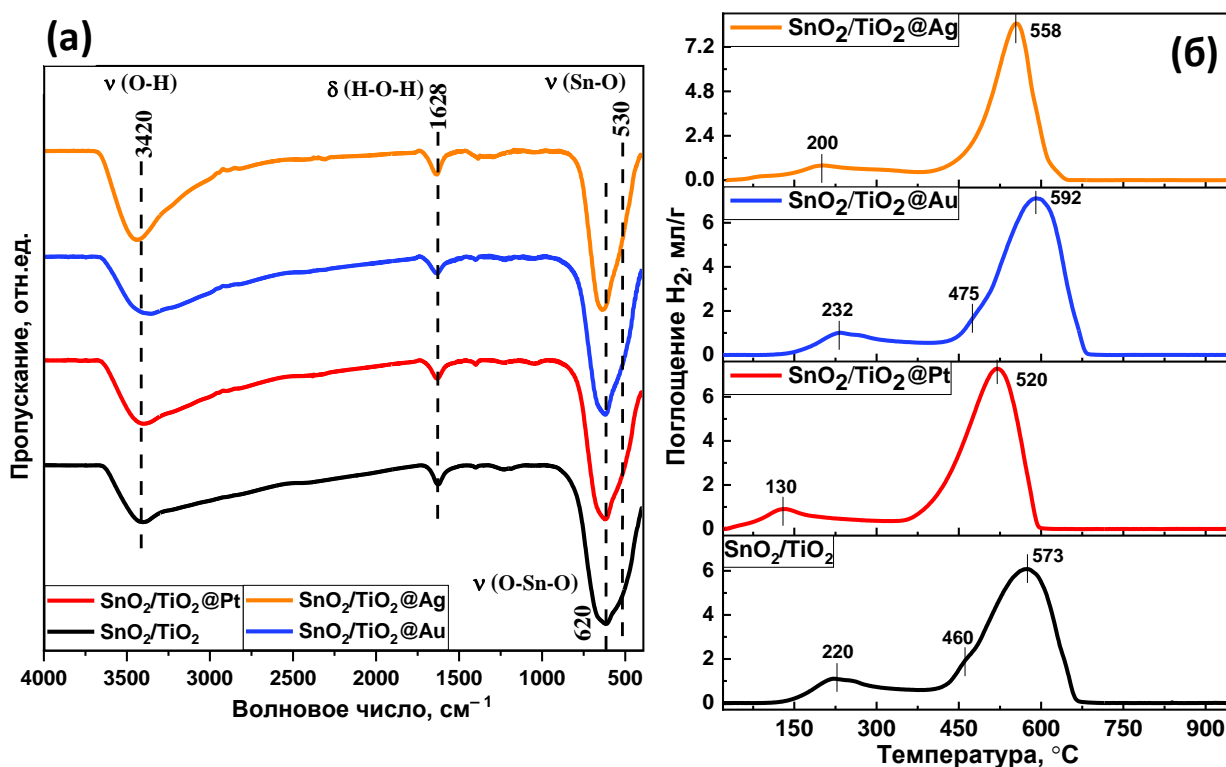


Рис. 70. ИК спектры (а) и кривые ТПВ- H_2 (б) наноконпозитов.

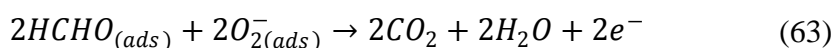
На рис. 70б представлены кривые ТПВ- H_2 , которые можно разделить на две температурные области: низкотемпературная ($T = 100\text{--}300\text{ °C}$) соответствует восстановлению поверхностных кислородсодержащих частиц, высокотемпературная область ($T = 400\text{--}750\text{ °C}$) соответствует восстановлению SnO_2 до металлического Sn. В высокотемпературной области при $T = 460\text{--}465\text{ °C}$ наблюдается небольшое плечо, соответствующее частичному восстановлению SnO_2 до SnO.

Введение модификаторов существенно влияет на положение и форму пиков поглощения водорода во всём диапазоне температур. Так, наличие наночастиц Ag и Pt на поверхности композита приводит к заметному смещению максимумов поглощения

водорода в низкотемпературную область. Этот эффект, вызванный снижением энергии активации восстановления полупроводникового оксида, обусловлен высокой каталитической активностью модификаторов, в том числе реализацией эффекта «спилловера» водорода и кислорода [303, 304]. Однако введение наночастиц золота, наоборот, смещает пики поглощения H_2 в высокотемпературную область. Этот эффект можно объяснить за счёт взаимодействия наночастиц золота с поверхностными кислородными вакансиями на поверхности SnO_2 и локализацией хемосорбированных форм кислорода на тройной границе раздела фаз «Au-SnO₂-газ» [305, 306]. Fujita и др. [307] исследовали зависимость эффективности конверсии CO от энергии связи M–O для катализаторов Au/MOx. Они сообщили, что каталитическая активность Au/TiO₂ имеет самое высокое значение среди большого разнообразия оксидов металлов, что, как предполагалось, связано с образованием кислородных вакансий в области контакта между НЧ Au и TiO₂. Green и др. разработали модель, согласно которой двойной активный центр Au–Ti⁴⁺ становится благоприятным центром адсорбции кислорода за счет активации O₂ [308]. Из расчетов DFT [309] также было установлено, что при низких рабочих температурах металлические НЧ Au более эффективны для окисления CO, чем Au^{δ+}, из-за низкого энергетического барьера (0.1 эВ) переноса электрона от частиц Au к хемосорбированному кислороду, расположенному на интерфейсе Au/TiO₂.

3.2.3. Исследование сенсорных свойств нанокompозитов SnO₂/TiO₂@M (M = Ag, Au, Pt) при детектировании летучих органических соединений

Сенсорные свойства синтезированных нанокompозитов были исследованы по отношению к 1 ppm формальдегида в диапазоне температур 300–25 °C с целью определения оптимальной рабочей температуры. На рис. 71а показано динамическое изменение сопротивления нанокompозитов при циклическом изменении состава газовой фазы с чередованием запуска чистого воздуха (15 мин) и воздуха, содержащего 1 ppm формальдегида (15 мин). Сопротивление сенсоров обратимо уменьшается в атмосфере HCHO и увеличивается в чистом воздухе, что характерно для полупроводников n-типа при детектировании газов-восстановителей (уравнение реакции 63).



Сенсорный отклик образцов по отношению к HCHO рассчитывали по формуле (64):

$$S = \frac{R(air)}{R(gas)} \quad (64)$$

где $R(air)$ – сопротивление в чистом воздухе, $R(gas)$ – сопротивление в присутствии детектируемого газа. Характерные колоколообразные графики зависимости величины сенсорного сигнала от температуры показаны на рис. 71б.

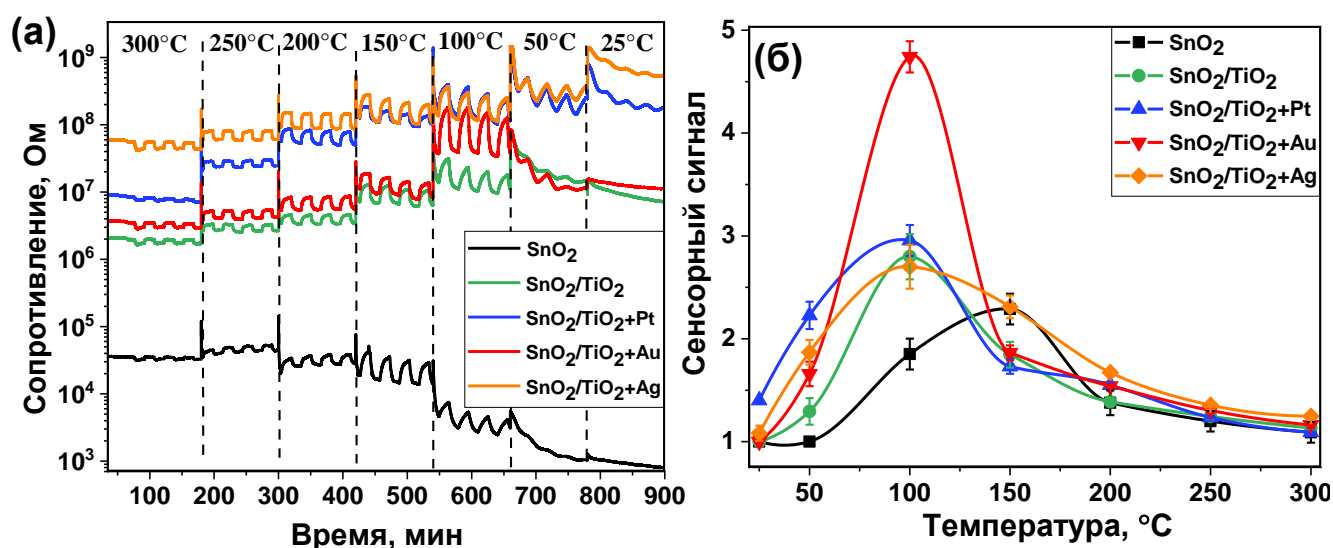


Рис. 71. Динамическое изменение сопротивления сенсоров при периодическом изменении состава газовой фазы в интервале температур 300–25 °С (а); температурная зависимость сенсорного сигнала наноконпозитов при детектировании 1 ppm HCHO (б).

Установлено, что модификация SnO₂ диоксидом титана приводит к снижению температуры, отвечающей максимальному сенсорному отклику, от 150 до 100 °С. Модификация наноконпозитов SnO₂/TiO₂ НЧ Au увеличивает сенсорный сигнал при T = 100 °С, а модификация НЧ Pt приводит к появлению сенсорного отклика при T = 25 °С и 50 °С.

Однако результаты низкотемпературных измерений (ниже 200 °С) показывают значительный дрейф базовой линии, что делает невозможным использование этих условий на практике. Поэтому концентрационные зависимости сенсорного сигнала были получены при T = 200 °С, что обеспечивает воспроизводимое и стабильное изменение сопротивления в зависимости от состава газовой фазы. Линейность калибровочных кривых в двойных логарифмических координатах (рис. 72б) позволяет рассчитать минимальную определяемую концентрацию HCHO c_{min} . Значения c_{min} (табл. 16) оценивались по калибровочным кривым с использованием отношения $R(av)/(R(av)-3\sigma)$, характеризующее минимальный измеримый отклик сенсора, где $R(av)$ — среднее сопротивление в чистом воздухе, а σ – стандартное отклонение сопротивления в чистом

воздухе [310]. Образец, модифицированный золотом, продемонстрировал наименьшую определяемую концентрацию формальдегида.

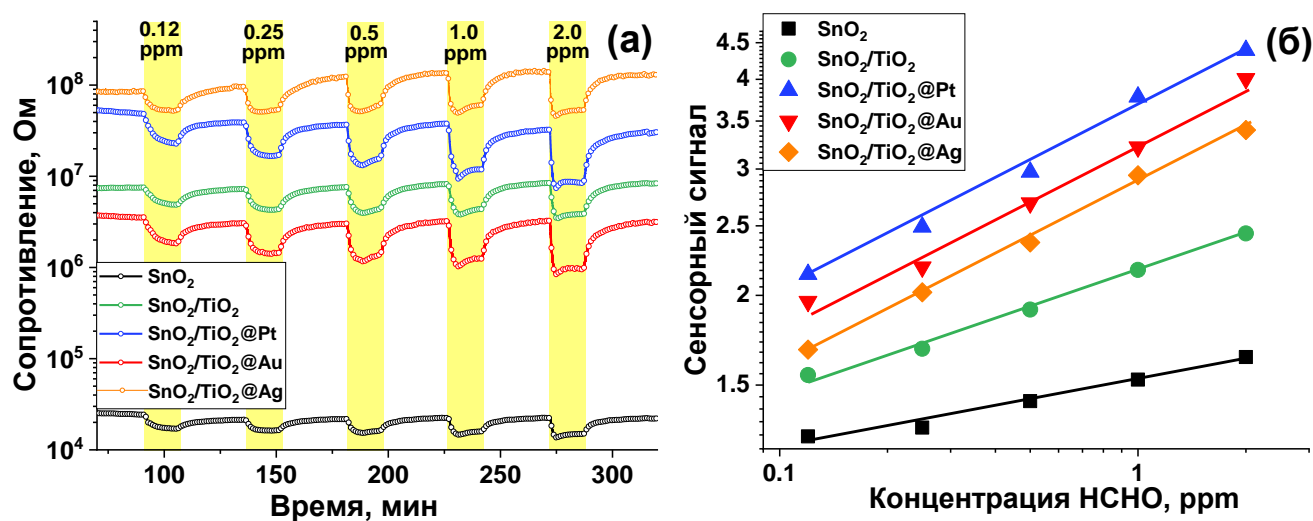


Рис. 72. Изменение сопротивления нанокompозитов в зависимости от концентрации HCHO (а) и калибровочные кривые (б) при $T = 200^\circ\text{C}$.

Таблица 16. Минимальная определяемая концентрация HCHO (c_{\min}), при детектировании формальдегида при 200°C сенсорами на основе нанокompозитов $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@M$.

Образец	SnO_2	$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$	$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@\text{Pt}$	$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@\text{Au}$	$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@\text{Ag}$
c_{\min}, ppb	72	33	111	21	46

Перекрёстная чувствительность образцов была исследована при детектировании различных летучих органических соединений (ЛОС): формальдегида, бензола, ацетона и метанола при 200°C (рис. 73). Концентрация ЛОС была выбрана на основе соответствующих значений ПДК в рабочей зоне внутри помещения [224, 311, 312]. Из рис. 73а следует, что величина сигнала сенсоров на основе $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ и $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@\text{Ag}$ практически одинакова при детектировании формальдегида и бензола в концентрациях 0.5 ppm и выше, в то время как образцы, модифицированные платиной и золотом (рис. 73б), проявляют более высокий сенсорный отклик на формальдегид по сравнению с другими ЛОС.

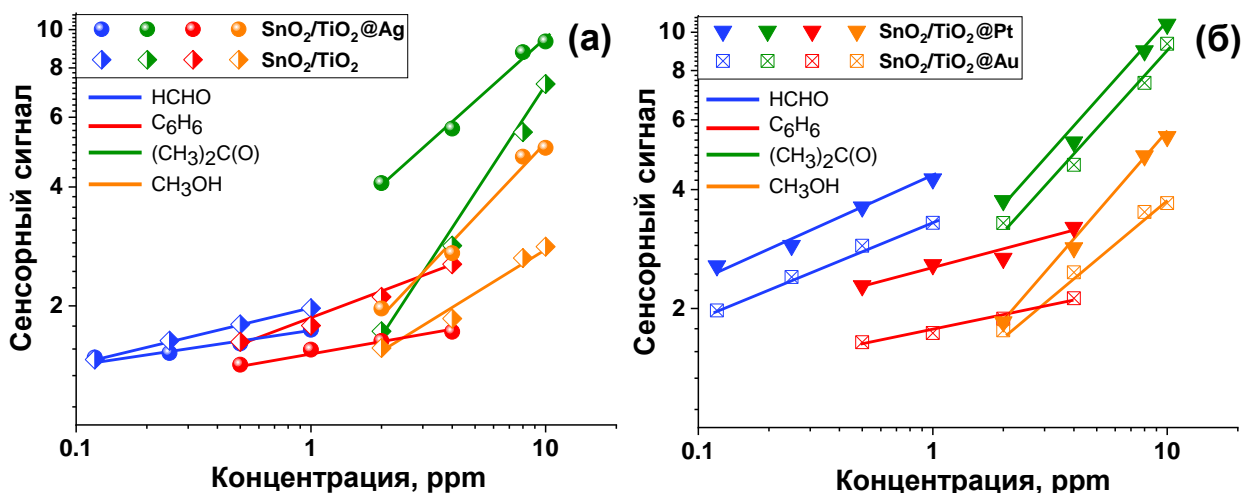


Рис. 73. Перекрестная чувствительность образцов $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@\text{Ag}$ (а) и $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@\text{Pt}$, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@\text{Au}$ (б) по отношению к формальдегиду (HCHO , синяя линия), бензолу (C_6H_6 , красная линия), ацетону ($(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})$, зелёная линия) и метанолу (CH_3OH , оранжевая линия).

Сенсорные свойства также были исследованы под действием подсветки маломощными светодиодами с разной длиной волны при детектировании формальдегида с концентрацией 1 ppm. Максимальный сенсорный сигнал, также как и в измерениях при темновых условиях, был достигнут при температуре измерений 100 °С. Зависимость сенсорного сигнала от длины волны возбуждающего излучения приведена на рис.74. Для всех образцов характерно аналогичное поведение: с уменьшением длины волны уменьшается и величина сенсорного отклика.

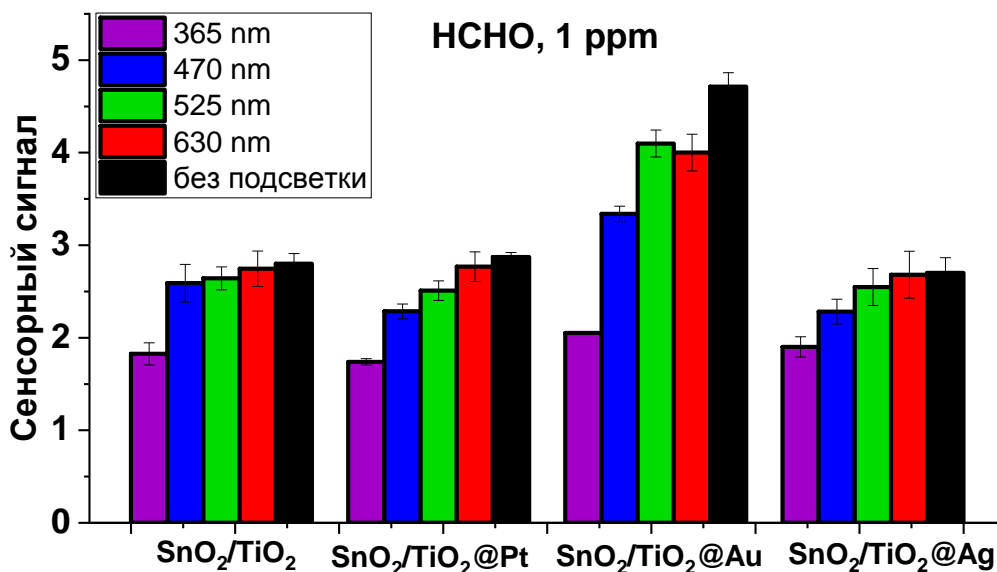


Рис. 74. Зависимость сенсорного сигнала при 100°С от длины волны возбуждающего излучения светодиода.

Меньшей длине волны возбуждающего излучения соответствует большая энергия фотонов. Эта энергия оказывается достаточной для осуществления процесса фотодесорбции с поверхности полупроводниковых оксидов кислородных частиц, играющих ключевую роль в окислении газов-восстановителей, в том числе и формальдегида. Подсветка значительно влияет на сенсорный сигнал в низкотемпературной области измерений, выше 150 °С существенного изменения сигнала не наблюдается. В этом случае увеличение скорости термодесорбции кислорода с поверхности может приводить к уменьшению вклада фотодесорбции.

3.2.4. Исследование процессов, протекающих на поверхности нанокompозитов SnO₂/TiO₂@M (M = Ag, Au, Pt) при детектировании формальдегида

Реакционную способность композиционных материалов исследовали методом DRIFTS. В качестве примера на рис. 75а показано изменение *in situ* DRIFT-спектров образца SnO₂/TiO₂@Pt в присутствии 20 ppm формальдегида при T = 100 °С. При воздействии HCHO интенсивность полос, расположенных при частотах 1290 см⁻¹, 1345 см⁻¹, 1385 см⁻¹, 1560 см⁻¹, 1620 см⁻¹, 2340 см⁻¹, 2886 см⁻¹ и 2968 см⁻¹ начинает увеличиваться, что свидетельствует о накоплении новых функциональных групп на поверхности полупроводниковых оксидов. Появление полос при 1345 см⁻¹ и 1560 см⁻¹ происходит из-за симметричного и COO-асимметричного растяжения формиат ионов COO⁻, соответственно [313, 314]. Полосы поглощения, относящиеся к колебаниям ν(CH) и ν_s(OCO) в частицах HCOO⁻, расположены при частотах 2886 см⁻¹, 2968 см⁻¹ и 1385 см⁻¹, соответственно [314, 315]. Пик при 1290 см⁻¹ обусловлен колебаниями τ(CH₂) и указывает на появление диоксиметиленового (DOM, H₂COO⁻) интермедиата [315].

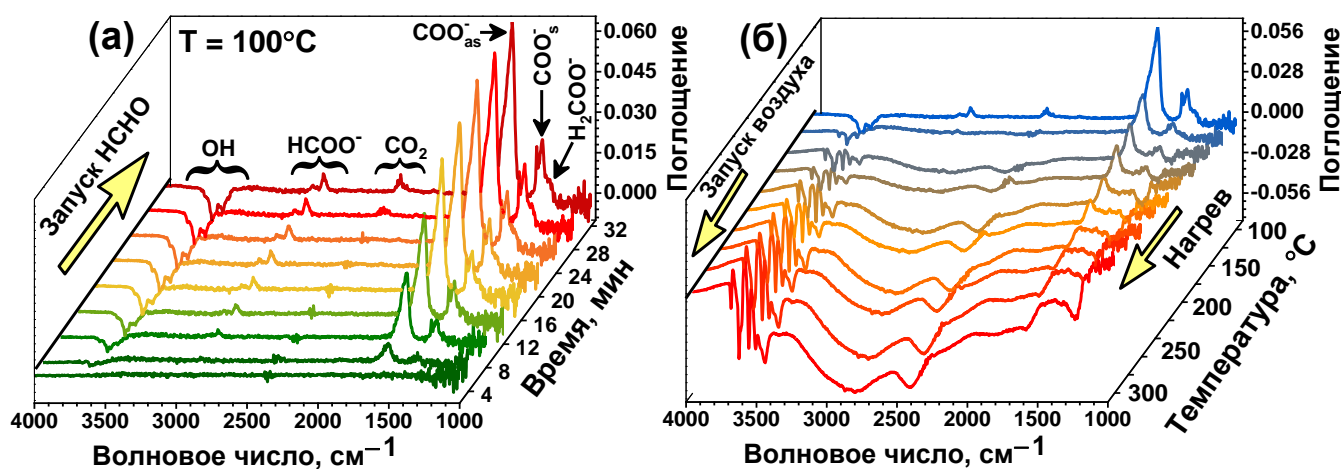


Рис. 75. *In situ* DRIFT-спектры образца SnO₂/TiO₂@Pt при адсорбции HCHO при T = 100 °С (а) и при нагревании в атмосфере воздуха после адсорбции HCHO (б).

Полное окисление формиатов на поверхности нанокompозита определяется по появлению полосы при 2340 см^{-1} , характеризующей адсорбированные молекулы CO_2 . О накоплении поверхностных молекул H_2O свидетельствует увеличение интенсивности пика при 1620 см^{-1} . Другой группой активных центров, которые могут влиять на окислительную активность материалов, являются поверхностные гидроксильные группы. Пики с отрицательной интенсивностью, связанные с частотами колебаний свободных поверхностных гидроксидов на оксидах, наблюдались при частотах 3598 см^{-1} , 3670 см^{-1} и 3724 см^{-1} [316].

При запуске в ячейку очищенного сухого воздуха при $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ десорбция формиатных групп происходит не полностью, что, по-видимому, вызывает дрейф базовой линии, возникающий при детектировании формальдегида (рис. 71а). Только нагрев до $300\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к полной десорбции этих групп (рис. 75б). Уменьшение величины сенсорного отклика с повышением температуры измерения до $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ обусловлено вкладом термодесорбции хемосорбированных форм кислорода, играющих ключевую роль в окислении формальдегида, а также уменьшением адсорбции молекул формальдегида.

Профиль и пики спектров DRIFT нанокompозитов при взаимодействии с формальдегидом при $100\text{ }^\circ\text{C}$ свидетельствуют об образовании одних и тех же промежуточных продуктов реакции при окислении HCHO на поверхности всех нанокompозитов (рис. 76а). В то же время при комнатной температуре появление максимумов поглощения, отвечающих формиатным и диоксиметиленовым группам, наблюдается только в спектре $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@\text{Pt}$ и со слабой интенсивностью в спектре $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@\text{Ag}$ (рис. 76б). Спектры других образцов показывают широкие полосы с отрицательной интенсивностью в областях высоких частот и широкие полосы поглощения с положительной интенсивностью в области $1800\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, что указывает на адсорбцию формальдегида и искривление фона за счёт изменения концентрации свободных носителей заряда при хемосорбции кислорода. Это свидетельствует о том, что при комнатной температуре только наночастицы PtO_x могут катализировать окислительное разложение молекул HCHO .

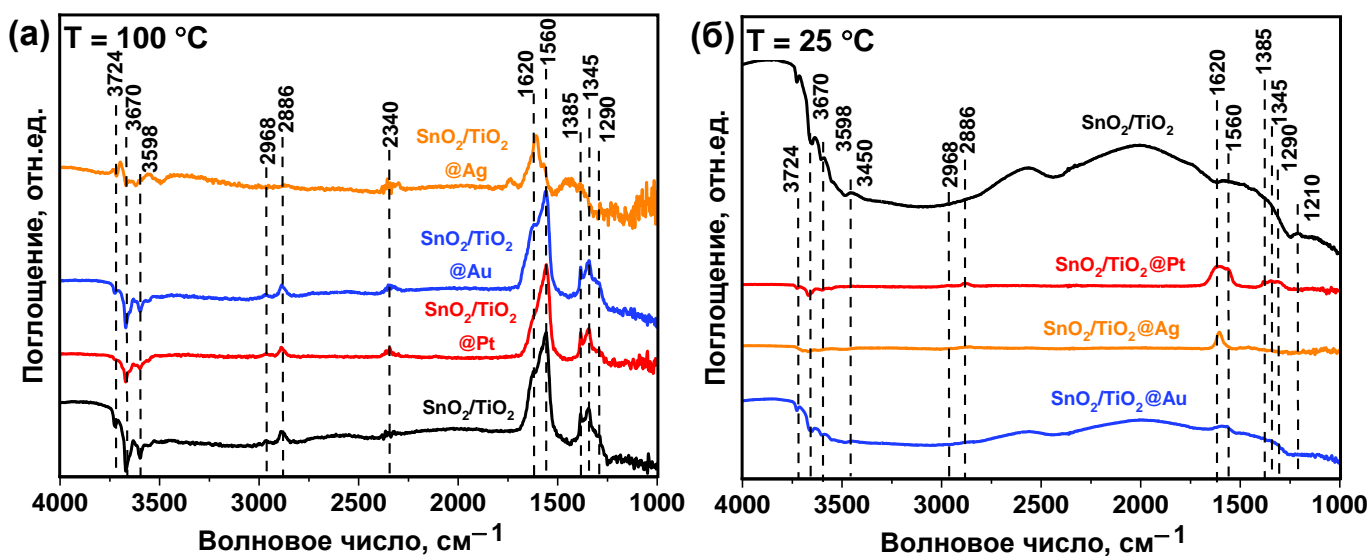
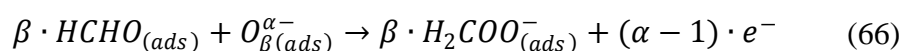
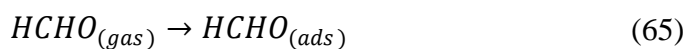
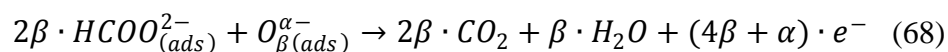


Рис. 76. *In situ* DRIFT-спектры образцов после воздействия НСНО (20 ppm) в течение 40 минут при $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) и $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б).

Исходя из результатов, полученных методом DRIFTS, можно сделать вывод о том, что частицы формиата и DOM являются основными интермедиатами окисления НСНО, и предложить следующий механизм низкотемпературного детектирования НСНО нанокompозитами. Формальдегид, в основном, адсорбируется на бренstedовских кислотных центрах — гидроксильных группах за счёт водородной связи (уравнение (65)) [317]. Это следует из монотонного снижения интенсивности колебаний ОН-групп и увеличения интенсивности колебаний формиата со временем воздействия формальдегида (рис. 76а). Поскольку количество поверхностных групп ОН для всех образцов примерно одинаково (рис. 70а), то количество адсорбированных молекул НСНО на первом этапе также будет примерно одинаковым. На следующей стадии адсорбированные молекулы формальдегида окисляются хемосорбированными ионами кислорода с образованием промежуточного соединения DOM (уравнение (66)) и затем формиата (уравнение (67)). Кроме того, усиление сигнала при детектировании НСНО будет определяться каталитической активностью модификатора. В частности, наночастицы Pt, Ag и Au могут ускорять процесс окисления благодаря своей высокой каталитической активности. В итоге, промежуточные продукты могут быть полностью окислены до CO₂ и H₂O (уравнение (68)).





Образование n-n-гетероконтакта на границе SnO₂/TiO₂ может приводить к переносу электрона из зоны проводимости TiO₂ (E_c) в зону проводимости SnO₂, поскольку E_c(TiO₂-анатаз) > E_c(SnO₂), и способствовать увеличению количества хемосорбированного кислорода. Влияние наночастиц золота, серебра и платины на усиление сенсорного сигнала композитов может быть описано химическим и электронным механизмами сенсibilизации [318, 319]. НЧ Au находятся на поверхности SnO₂/TiO₂ в металлической форме, поэтому в случае нанокompозита SnO₂/TiO₂@Au более вероятным представляется механизм химической сенсibilизации, который заключается в образовании кислородных вакансий в области контакта между НЧ Au и TiO₂ [307], формировании двойных активных центров Au–Ti⁴⁺, благоприятных для адсорбции кислорода [308], и низкого энергетического барьера (0.1 эВ) переноса электрона от частиц Au к хемосорбированному кислороду, расположенному на интерфейсе Au/TiO₂ [309]. Формирование активных частиц хемосорбированного кислорода на интерфейсе Au/TiO₂, по-видимому, обеспечивает повышенный отклик сенсора на основе SnO₂/TiO₂@Au при детектировании формальдегида [320, 321].

Наночастицы платины находятся в окисленном состоянии PtO из-за их малого размера. Однако при нагреве образцов в присутствии газа-восстановителя HCHO возможно восстановление PtO до Pt⁰. Судя по профилю ТПВ-H₂ образца SnO₂/TiO₂@Pt (рис. 69б), восстановление оксида PtO до Pt⁰, скорее всего, может произойти при 130 °С. Как сообщают Оно с коллегами в работе [322], термическая стабильность оксидов Pt снижается для НЧ Pt, нанесенных на TiO₂; независимо от среды отжига (высокий вакуум либо в атмосфере кислорода), максимальное содержание компонента Pt⁰ наблюдалось при отжиге Pt/TiO₂ при температуре 500 К. Таким образом, при более высоких температурах влияние механизма химической сенсibilизации может быть преобладающим, и может привести к «спилл-овер»-у кислорода с дальнейшим окислением молекул HCHO. В то же время, когда НЧ Pt находятся в окисленной форме PtO при более низких температурах, возможен механизм электронной сенсibilизации. Работа выхода платины в окисленном состоянии (6.3 эВ) больше, чем в металлическом состоянии (5.3 эВ) [323,324]. В этом случае PtO действует как акцептор электронов, а большая разница в работе выхода по сравнению с SnO₂ (4.9 эВ) и TiO₂ (4.2 эВ) создает обедненный электронами слой на границе с полупроводниковой матрицей [325, 326]. Таким образом, молекулы HCHO могут напрямую взаимодействовать с PtO, подвергаясь окислению и приводя к изменению

степени окисления PtO, что в свою очередь обеспечивает снижение высоты барьера на границе Pt/полупроводниковый оксид и соответствующее снижение сопротивления материала. Для НЧ Ag возможен аналогичный процесс, поскольку поверхность Ag (работа выхода 4.7 эВ) покрыта оксидной плёнкой Ag₂O (работа выхода 5.3 эВ). Однако сами частицы имеют крупный размер и находятся в металлической форме. Поэтому вклад поверхностного оксида Ag₂O в формирование сенсорного отклика представляется незначительным, и, как и в случае с НЧ Au, наиболее вероятным является механизм химической сенсibilизации.

3.2.5. Заключение

Исследования сенсорных свойств нанокompозитов SnO₂/TiO₂@M (M = Pt, Au, Ag) показали, что модификация SnO₂ оксидом титана позволяет снизить рабочую температуру детектирования HCHO от 150 до 100 °C. Модификация нанокompозитов SnO₂/TiO₂ НЧ Au увеличивает сенсорный сигнал при T = 100 °C, тогда как модификация НЧ Pt обеспечивает появление сигнала даже при T = 25 °C и 50 °C. Кроме того, было показано, что полученные нанокompозиты проявляют высокую селективную чувствительность при детектировании формальдегида в диапазоне концентраций ниже 1 ppm среди различных ЛОС.

Влияние титансодержащей фазы на увеличение сенсорного сигнала по отношению к HCHO и другим ЛОС основано на образовании n-n-гетероконтакта на границе SnO₂/TiO₂, приводящему к переносу электронов из E_c(TiO₂) в E_c(SnO₂), что, в свою очередь, стимулирует адсорбцию на поверхности нанокompозитов кислорода, необходимого для окисления ЛОС.

Эффект сенсibilизации нанокompозитов наночастицами Au, Ag и Pt имеет различный характер. Так, в случае SnO₂/TiO₂@Pt механизм электронной сенсibilизации характерен при низких рабочих температурах, тогда как с повышением температуры измерения в присутствии ЛОС происходит восстановление PtO до металлической Pt, обеспечивающей механизм химической сенсibilизации. Это подтверждается появлением сигналов от интермедиатов формиата и DOM в спектре DRIFT при экспозиции SnO₂/TiO₂@Pt в атмосфере, содержащей HCHO, при комнатной температуре, что свидетельствует об окислительном распаде молекул HCHO, тогда как при 100 °C такие же сигналы интермедиатов появляются в спектрах всех образцов. Для нанокompозитов SnO₂/TiO₂@Au и SnO₂/TiO₂@Ag за усиление сенсорного отклика во всем диапазоне температур отвечает механизм химической сенсibilизации.

4. Выводы

1. Разработаны методики воспроизводимого синтеза и определены условия получения:
 - (i) нанокристаллических полупроводниковых оксидов SnO_2 и In_2O_3 с размерами кристаллических зерен 4-5 и 7-8 нм и величиной удельной площади поверхности 115 и 84 $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно;
 - (ii) нанокомпозитов $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, содержащих 3 – 12 мол. % TiO_2 , в которых TiO_2 распределен в виде сегрегаций на поверхности кристаллических зерен SnO_2 размером 4-5 нм.
2. Разработаны методики и определены условия для модификации:
 - (i) (i) поверхности полупроводниковых оксидов SnO_2 и In_2O_3 в форме порошков и толстых пленок комплексами Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина, содержащих гетероциклические заместители;
 - (ii) нанокомпозитов $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ в форме порошков наночастицами Ag , Au , Pt .
3. Установлено, что модификация комплексами Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина, содержащих гетероциклические заместители, позволяет сместить диапазон оптической чувствительности широкозонных полупроводниковых оксидов в видимую область спектра, что, в свою очередь, приводит к увеличению воспроизводимого сенсорного сигнала при детектировании NO_2 и NO в условиях фотоактивации светом видимого диапазона. Обнаружено, что природа гетероциклического заместителя в комплексе Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина значительно влияет на величину фотоотклика и сенсорного сигнала при детектировании оксидов азота NO и NO_2 . Выраженная донорная способность тиофеновых заместителей в структуре комплекса RuTT приводит к увеличению эффективности переноса электрона в ЗП полупроводника.
4. Установлено, что модификация SnO_2 оксидом титана позволяет снизить температуру, отвечающую максимальному сенсорному отклику при детектировании HCHO , от 150 до 100 °С. Модификация нанокомпозитов $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ наночастицами Au увеличивает сенсорный отклик при $T = 100$ °С, тогда как модификация наночастицами Pt обеспечивает появление сигнала даже при $T = 25$ °С и 50 °С.
5. Методом *in situ* ИК-спектроскопии диффузного отражения определены процессы на поверхности гибридных материалов, ответственные за низкотемпературное детектирование оксидов азота. Величина сенсорного отклика коррелирует с концентрацией бидентатных нитритных групп NO_2^- , которые при адсорбции диоксида азота возникают при хемосорбции с локализацией электронов из зоны проводимости

полупроводника. Образование групп NO_2^- при взаимодействии материалов с NO происходит в результате окисления молекул монооксида азота кислородом, хемосорбированным на поверхности нанокристаллических полупроводников.

6. Методом *in situ* ИК-спектроскопии диффузного отражения выявлены процессы на поверхности нанокомпозитов $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@M$ ($M = \text{Pt}, \text{Au}, \text{Ag}$), определяющие формирование сенсорного отклика при низкотемпературном детектировании HCHO . Установлено, что адсорбированные молекулы HCHO окисляются кислородом, хемосорбированным на поверхности нанокомпозитов, с образованием диоксиметиленового интермедиата и затем формиата, с последующим полным окислением до CO_2 и H_2O . Для нанокompозита $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@Pt$ при низких рабочих температурах реализуется механизм электронной сенсibilизации, с повышением температуры измерений преобладающим становится механизм химической сенсibilизации. Для нанокompозитов $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@Au$ и $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@Ag$ за усиление сенсорного отклика во всем диапазоне температур отвечает механизм химической сенсibilизации.

5. Список литературы:

1. Chopra, K.L.; Major, S.; Pandya, D.K. *Transparent conductors - a status review* // *Thin Solid Films*, **1983**, v. 102, p. 1-46.
2. Wagner, F. *Transparent electronic* // *Science*, **2003**, v. 300, p. 1245-1246.
3. Arnold, M.S.; Avouris, P.; Pan, Z.W.; Wang, Z.L. *Field-effect transistors based on single semiconducting oxide nanobelts* // *J. Phys. Chem. B*, **2002**, v. 107 p. 659-663.
4. Marques de Sousa Almeida, J.R. *Fabrication and Functionalization of In_2O_3 . Thin Film Transistors for Biosensing Applications* // Universidade Nova de Lisboa, **2017**.
5. Ayllon, J.A.; Cantu, M.L. *Application of MEH-PPV/ SnO_2 bilayer as hybrid solar cell* // *Appl. Phys. A*, **2008**, p. 249-255.
6. Ibrahim, A.E.; Aadim, K.A.; Abduljabbar, Q.A. *Annealing Effect on $(SnO_2)_{0.3} : (In_2O_3)_{0.7}$ Solar Cell Prepared by PLD Technique* // *Int. J. of Physics*, **2017**, v. 5, p. 110-115.
7. Prathap, P.; Dahiya, A.S.; Srivastava, M.; Srivastava, S.K.; Sivaiah, B.; Haranath, D.; Vandana; Srivastava, R.; Rauthan, C.M.S.; Singh, P.K. *Anti-reflection In_2O_3 nanocones for silicon solar cells* // *Sol. Energy*, **2014**.
8. Chen, J.S.; (David) Lou, X.W. *SnO_2 and TiO_2 nanosheets for lithium-ion batteries* // *Materials Today*, **2012**, v. 15, p. 246-254.
9. Carpenter, M.A.; Mathur, S.; Kolmakov, A. *Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors* // Springer Science+Business Media, **2013**, p. 15-17.
10. Kohl, C-D; Wagner, T. et al. *Gas Sensing Fundamentals* // Springer-Verlag, **2014**, p. 176-177.
11. Korotcenkov, G.; Brinzari, V.; Cho, B.K. *In_2O_3 - and SnO_2 -based Ozone Sensors: Design and Characterization* // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **2017**, p. 83-132.
12. B.P.J. de Lacy Costello; Ewen, R.J.; Ratcliffe, N.M.; Richards, M. *Highly sensitive room temperature sensors based on the UV-LED activation of zinc oxide nanoparticles* // *Sens.Actuators B*, **2008**, v. 134, p. 945-952.

13. Wu, T.; Wang, Zh.; Tian, M.; Miao, J.; Zhang, H.; Sun, J. *UV excitation NO₂ gas sensor sensitized by ZnO quantum dots at room temperature* // Sens.Actuators B, **2018**, v. 259, p. 526-531.
14. Lu, G.; Xu, J.; Sun, J.; Yu, Y.; Zhang, Y.; Liu, F. *UV-enhanced room temperature NO₂ sensor using ZnO nanorods modified with SnO₂ nanoparticles* // Sens.Actuators B, **2012**, v. 162, p. 82-88.
15. Suh, J.M.; Eom, T.H.; Cho, S.H.; Kim, T.; Jang, H.W. *Light-activated gas sensing: a perspective of integration with micro-LEDs and plasmonic nanoparticles* // Mater. Adv., **2021**, v. 2, p. 827.
16. Saura, J. *Gas-sensing properties of SnO₂ pyrolytic films subjected to ultraviolet radiation* // Sens. Actuators B, **1994**, v. 17, p. 211-214.
17. Comini, E.; Faglia, G.; Sberveglieri, G. *UV light activation of tin oxide thin films for NO₂ sensing at low temperatures* // Sens. Actuators B, **2001**, v. 78, p. 73.
18. Prades, J.D.; Jimenez-Diaz, R.; Hernandez-Ramirez, F.; Barth, S.; Cirera, A.; Romano-Rodriguez, A.; Mathur, S.; Morante, J.R. *Equivalence between thermal and room temperature UV light-modulated responses of gas sensors based on individual SnO₂ nanowires* // Sens. Actuators B, **2009**, v. 140, p. 337-341.
19. Prades, J.D.; Jimenez-Diaz, R.; Manzanares, M.; Hernandez-Ramirez, F.; Cirera, A.; Romano-Rodriguez, A.; Mathur, S.; Morante, J.R. *A model for the response towards oxidizing gases of photoactivated sensors based on individual SnO₂ nanowires* // Phys. Chem. Chem. Phys., **2009**, v.11, p.10881.
20. Zhang, Q.; Xie, G.; Du, H.; Yang, J.; Su, Y.; Tai, H.; Xu, M.; Zhao, K. *Adsorption behaviors of gas molecules on the surface of ZnO nanocrystals under UV irradiation* // Sci. China Technol. Sci., **2019**, v. 62, p. 2226-2235.
21. Ivanovskaya, M.; Gurlo, A.; Bogdanov, P. *Mechanism of O₃ and NO₂ detection and selectivity of In₂O₃ sensors*. Proceeding of the eighth international meeting on chemical sensors IMCS-8 – part 2. // Sens.Actuators B, **2001**, v. 77, p. 264–267.
22. Yang, Q.; Cui, X.; Liu, J. et al. *A low temperature operating gas sensor with high response to NO₂ based on ordered mesoporous Ni-doped In₂O₃* // New Journal of Chemistry, **2016**, v. 40.

23. Bari, R.H.; Patil, P.P.; Patil, S.B.; Bari, A.R. *Detection of H₂S gas at lower operating temperature using sprayed nanostructured In₂O₃ thin films* // Bull. Mater. Sci., **2013**, v. 36, p. 967–972.
24. Wang, C.Y.; Cimalla, V.; Kups, T. et al. *Integration of In₂O₃ nanoparticle based ozone sensors with GaInN/GaN light emitting diodes* // Appl. Phys Lett, **2007**, v.91, p. 103509.
25. Moh, G.H. *Tin containing mineral systems. Part I: The Sn-Fe-S-O system and mineral assemblages in ores* // Chem. Erde, **1974**, v. 33, p. 243–275.
26. Cahen, S.; David, N.; Fiorani, J.M.; Maitre, A.; Vilasi, M. *Thermodynamic modelling of the O–Sn system* // Thermochemica Acta, **2003**, v. 403, p. 275–285.
27. McPherson, D.J.; Hanson, M. *The system zirconium–tin* // Trans. ASM, **1953**, v. 45, p. 915-931.
28. Massalski, T.B. *Binary Alloy Phase Diagram* // American Society for Metals, **1990**, v. 3, p. 2920.
29. Gracia, L.; Beltran, A.; Andres, J. *Characterization of the high pressure structures and phase transformation of SnO₂: a density functional theory study* // J.Phys.Chem B., **2007**, v. 111, p. 6479.
30. Tsuchiya, T.; Caracas, R.; Tsuchiya, J. *First principles determination of the phase boundaries of high-pressure polymorphs of silica* // Geophys.Res.Lett, **2004**, v.31, p. 1-4.
31. Oganov, A.R.; Gillan, M.J.; Price, G.D. *Structural stability of silica at high pressures and temperatures* // Phys.Rev B, **2005**, v. 71, p. 064104(1)- 064104(8).
32. Hamad, B.A. *First-principle calculations of structural and electronic properties of rutile-phase dioxides (MO₂), M = Ti, V, Ru, Ir and Sn* // Eur Phys JB, **2009**, v. 70, p. 163.
33. Hahn, Th. *International Tables for Crystallography*, **2006**, Space group 136, p. 468-469.
34. Bolzan, A.A.; Fong, C.; Kennedy, B.J.; Howard, C.J. *Structural studies of rutile-type metal dioxides* // Acta Crystallogr. Sect. B—Struct. Sci., **1997**, v. 53, p. 373.
35. White, C.E.T.; Okamoto, H. *Phase Diagrams of Indium Alloys and Their Engineering Applications* // Indium Corporation of America, Materials Information Soc., **1992**.

36. Fitzner, K.; Chang, Y.A. *The Solubility of Gases in Liquid Metals and Alloys // Progress in Materials Science*, **1988**, vol. 32, p. 143-158.
37. Knacke, O.; Kubaschewski, O.; Hesselmann, K. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances // Springer*, **1991**, v.1.
38. Isomaki, I.; Hamalainen, M.; Gierlotka, W.; Onderka, B.; Fitzner, K. *Thermodynamic evaluation of the In–Sn–O system // Journal of Alloys and Compounds*, **2006**, v. 422, p. 173–177.
39. Andersson, J-O.; Helander, T.; Höglund, L.; Shi, P.; Sundman, B. *Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science // Calphad*, **2002**, v. 26, p. 273-312.
40. Prewitt, C.T.; Shannon, R.D.; Rogers, D.B. et al. *The C rare earth oxide-corundum transition and crystal chemistry of oxides having the corundum structure // Inorg Chem*, **1969**, v. 8, p. 1985–1993.
41. Hahn, Th. *International Tables for Crystallography*, **2006**, Space group 206, p. 632-633.
42. Gurlo, A.; Kroll, P.; Riedel, R. *Metastability of corundum-type In_2O_3 // Chem.Eur.J.*, **2008**, v. 14, p. 3306-3310.
43. Chu, D.; Zeng, Y.; Jiang, D. et al. *Tuning the phase and morphology of In_2O_3 nanocrystals via simple solution routes // Nanotechnology*, **2007**, v. 18, p. 1-6.
44. Majeed Khan, M.A.; Khan, W.; Ahamed, M.; Alhoshan, M. *Structural and optical properties of In_2O_3 nanostructured thin film // Materials Letters*, **2012**, v. 79, p. 119–121.
45. Spencer, J.A.; Mock, A.L.; Jacobs, A.G. et al. *A review of band structure and material properties of transparent conducting and semiconducting oxides: Ga_2O_3 , Al_2O_3 , In_2O_3 , ZnO , SnO_2 , CdO , NiO , CuO , and Sc_2O_3 // Appl. Phys. Rev.*, **2022**, v. 9, p. 011315.
46. Kohl, C-D.; Wagner, Th. et al. *Gas Sensing Fundamentals // Springer-Verlag*, **2014**, p. 177-180.
47. Godinho, K.G.; Walsh, A.; Watson, G.W. *Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO_2 // J.Phys.Chem.*, **2009**, v. 113, p. 439–448.
48. Trani, F.; Causa, M.; Ninno, D.; Cantele, G.; Barone, V. *Density functional study of oxygen vacancies at the SnO_2 surface and subsurface sites // Physical Review B*, **2008**, v. 77, 245410(1)-(8).

49. Shi, J.; Zhang, J.; Yang, L.; Qu, M.; Qi, D.C.; Zhang, K.H.L. *Wide Bandgap Oxide Semiconductors: from Materials Physics to Optoelectronic Devices. Review.* // *Adv.Mater.*, **2021**, p. 2006230 (1-30).
50. Hu, Y.; Hwang, J.; Lee, Y.; Conlin, P.; Schlom, D.G.; Datta, S.; Cho, K. *First principles calculations of intrinsic mobilities in tin-based oxide semiconductors SnO, SnO₂ and Ta₂SnO₆* // *J. Appl. Phys.*, **2019**, v. 126, p. 185701.
51. Walsh, A.; Da Silva, J.L.F.; Wei, S.-H.; Kırber, C.; Klein, A.; Piper, L.F.J.; DeMasi, A.; Smith, K.E.; Panaccione, G.; Torelli, P.; Payne, D.J.; Bourlange, A.; Egdell, R.G. *Nature of the Band Gap of In₂O₃ Revealed by First-Principles Calculations and X-Ray Spectroscopy* // *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, v. 100, p. 167402 (1-4).
52. King, P.D.C.; Veal, T.D.; Fuchs, F.; Wang, Ch.Y.; Payne, D.J.; Bourlange, A.; Zhang, H.; Bell, G.R.; Cimalla, V.; Ambacher, O.; Egdell, R.G.; Bechstedt, F.; McConville, C.F. *Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In₂O₃* // *Phys. Rev. B*, **2009**, v. 79, p. 205211 (1-10).
53. Janowitz, C.; Scherer, V.; Mohamed, M.; Krapf, A.; Dwelk, H.; Manzke, R.; Galazka, Z.; Uecker, R.; Irmscher, K.; Fornari, R.; Michling, M.; Schmeiber, D.; Weber, J.R.; Varley, J.B.; Van de Walle, C.G. *Experimental electronic structure of In₂O₃ and Ga₂O₃* // *New J. Phys.* **2011**, v. 13, p. 085014.
54. Bourlange, A.; Payne, D.J.; Egdell, R.G.; Foord, J.S.; Edwards, P.P.; Jones, M.O.; Schertel, A.; Dobson, P.J.; Hutchison, J.L. *Growth of In₂O₃(100) on Y-stabilized ZrO₂(100) by O-plasma assisted molecular beam epitaxy* // *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, v. 92, p. 092117 (1-3).
55. Fuchs, F.; Bechstedt, F. *Indium-oxide polymorphs from first principles: Quasiparticle electronic states* // *Phys. Rev. B*, **2008**, v. 77, p. 155107 (1-10).
56. King, P.D.C.; Veal, T.D.; Payne, D.J.; Bourlange, A.; Egdell, R.G.; McConville, C.F. *Surface Electron Accumulation and the Charge Neutrality Level in In₂O₃* // *Phys. Rev. Lett.* **2008**, v. 101, p. 116808 (1-4).
57. Batzill, M.; Diebold, U. *The surface and materials science of tin oxide* // *Prog. Surf. Sci.*, **2005**, v. 79, p. 47–154.

58. Jorzebski, Z.; Marton, J. // Physical Properties of SnO₂ Materials - III Optical Properties // *J. Electrochem. Soc.*, **1976**, v. 123, p. 333C–346C.
59. Tang, L.M.; Wang, L.L.; Wang, D.; Liu, J.Z.; Chen, K.Q. *Donor-donor binding in In₂O₃: Engineering shallow donor levels* // *Journal of Applied Physics*, **2010**, v. 107, p. 083704.
60. Kiliç, C.; Zunger, A. *Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂* // *Phys.Rev.Lett*, **2002**, v. 88 (9), p. 095501 (1-4).
61. Hou, Q.; Buckeridge, J.; Lazauskas, T.; Mora-Fonz, D.; Sokol, A.A.; Woodley, S.M.; Richard C.; Catlow, A. *Defect formation in In₂O₃ and SnO₂: a new atomistic approach based on accurate lattice energies* // *J. Mater. Chem. C*, **2018**, v. 6, p. 12386.
62. Freeman, C.M.; Catlow, C.R.A. *A computer modeling study of defect and dopant states in SnO₂* // *J. Solid State Chem.*, **1990**, v. 85, p. 65–75.
63. Hines, R.I.; Allan, N.L.; Flavell, W.R. *Oxidation catalysts: a comparative simulation study of the lattice, defect and surface structure of the stannates ASnO₃ (A = Ca, Sr and Ba) and SnO₂* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, v. 92, p. 2057–2063.
64. Walsh, A.; Catlow, C.R.A.; Sokol, A.A.; Woodley, S.M. *Physical Properties, Intrinsic Defects, and Phase Stability of Indium Sesquioxide* // *Chem. Mater.*, **2009**, v. 21, p. 4962–4969.
65. Samson, S.; Fonstad, C.G. *Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals* // *J. Appl. Phys.* **1973**, v. 44, p. 4618–4621.
66. Sun, S.H.; Meng, G.W.; Zhang, G.X.; Gao, T.; Geng, B.Y.; Zhang, L.D. *Raman scattering study of rutile SnO₂ nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders* // *J. Chem. Phys. Lett.*, **2003**, v. 376, p. 103–107.
67. Ningthoujam, R.; Lahiri, D.; Sudarsan, V. et al. *Nature of Vn⁺ ions in SnO₂: EPR and photoluminescence studies* // *Mater. Res. Bull.*, **2007**, v. 42, p. 1293–1300.
68. De Wit, J.H.W. *Structural aspects and defect chemistry in In₂O₃* // *J. Solid State Chem.*, **1973**, v. 8, p. 142–149.
69. De Wit, J.H.W. *The high temperature behavior of In₂O₃* // *J. Solid State Chem.*, **1975**, v. 13, p. 192–200.

70. De Wit, J.H.W. *Electrical properties of In_2O_3* // J. Solid State Chem., **1977**, v. 20, p. 143–148.
71. Agoston, P.; Erhart, P.; Klein, A.; Albe, K. *Geometry, electronic structure and thermodynamic stability of intrinsic point defects in indium oxide* // Journal of Physics: Condensed Matter, **2009**, v. 21, p. 455801 (1-11).
72. Gan, J.; Lu, X.; Wu, J.; Xie, Sh.; Zhai, T.; Yu, M.; Zhang, Z.; Mao, Y.; Wang, Sh.Ch.I.; Shen, Y.; Tong, Y. *Oxygen vacancies promoting photoelectrochemical performance of In_2O_3 nanocubes* // Scientific Reports, **2013**, v. 3, p. 1021.
73. Choi, W.; Choi, J.Y.; Song, H. *Regulation of electron-hole recombination kinetics on uniform metal-semiconductor nanostructures for photocatalytic hydrogen evolution* // APL Mater., **2019**, v. 7, p. 100702.
74. Zhang, L.; Mohamed, H.H.; Dillert, R.; Bahnemann, D. *Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: A review* // J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. **2012**, v. 13, p. 263-276.
75. Setka, M.; Claros, M.; Chmela, O.; Vallejos, S. *Photoactivated materials and sensors for NO_2 monitoring* // J. Mater. Chem. C, **2021**, v. 9, p. 16804.
76. Giberti, A.; Fabbri, B.; Gaiardo, A.; Guidi, V.; Malagu, C. *Resonant photoactivation of cadmium sulfide and its effect on the surface chemical activity* // Appl. Phys. Lett., **2014**, v. 104, p. 222102.
77. Cavallini, A.; Polenta, L. *Chapter 3 - Electrical characterization of nanostructures and Nanostructures* // Characterization of Semiconductor Heterostructures, Elsevier B.V., **2008**.
78. Ryvkin, S.M. *Photoelectric Effects in Semiconductors* // Consultant Bureau (New York) **1964**.
79. Рывкин, С.М. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках* // Государственное издательство физико-математической литературы, Москва, **1963**, стр. 104-122.
80. Fine, G.F.; Cavanagh, L.M.; Afonja, A.; Binions, R. *Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring* // Sensors, **2010**, v. 10, p. 5469-5502.

81. Shankar, P.; Rayappan, J.B.B. *Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases - A review* // ScienceJet, **2015**, v. 4, p. 126.
82. Esser, P.; Gopel, W. *Physical adsorption on single crystal zinc oxide* // Surf. Sci., **1980**, v. 97, p. 309-318.
83. Takata, M.; Tsubone, D.; Yanagida, H. *Dependance of electrical conductivity of ZnO on degree of sensing* // J. Am. Ceram. Soc., **1976**, v. 59, p. 4-8.
84. Williams, D.E. *Conduction and gas response of semiconductor gas sensor* // Solid state gas sensors, **1987**.
85. Barsan, N.; Weimar, U. *Conduction model of metal oxide gas sensors* // J. Electrocer., **2001**, v. 7, p. 143–167.
86. Barsan, N.; Koziej, D.; Weimar, U. *Metal oxide-based gas sensor research: How to?* // Sensors and Actuators B, **2007**, v. 121, p. 18–35.
87. Mirzaei, A.; Lee, J.-H.; Majhi, S.M.; Weber, M.; Bechelany, M.; Kim, H.W.; Kim, S.S. *Resistive gas sensors based on metal-oxide nanowires* // J. Appl. Phys., **2019**, v. 126, p. 241102.
88. Weisz, P.B. *Effects of electronic charge transfer between adsorbate and solid on chemisorbtion and catalysis* // Journal of Chemical Physics, **1953**, v. 21, p. 1531–1539.
89. Wolkenstein, T.; Morrison, R. (Ed.), *Electronic Processes on Semiconductor Surfaces During Chemisorption* // Consultants Bureau, New York, **1991**, p. 240.
90. Rothschild, A.; Komem, Y. *The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors* // J. Appl. Phys. **2004**, v. 95, p. 6374-6380.
91. Xu, C.N.; Tamaki, J.; Miura, N.; Yamazoe, N. *Grain-size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements* // Sens. Actuat. B, **1991**, v. 3, p. 147-155.
92. Sun, Y.F.; Liu, S.B.; Meng, F.L.; Liu, J.Y.; Jin, Zh.; Kong, L.T.; Liu, J.H. *Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review* // Sensors **2012**, v. 12, p. 261-263.

93. Zhang, Q.; Chen, Ch.; Liu, Y.; Xu, M.; Xie, G.; Tai, H.; Du, X.; Jiang, Y.; Su, Y. *Room-temperature light-activated chemical sensors for gas monitoring and applications: a review* // J. Phys. D: Appl. Phys. **2022**, v. 55, p. 213001 (1-26).
94. Shatalov, M.; Lunev, A.; Hu, X.; Bilenko, O.; Gaska, I.; Sun, W.; Yang, J.; Dobrinsky, A.; Bilenko, Y.; Gaska, R.; Shur, M. *Performance and applications of deep UV LED* // Int.J. High Speed Electron. Syst., **2012**, p. 93-107.
95. Zhang, C.; Geng, X.; Li, J.; Luo, Y.; Lu, P. *Role of oxygen vacancy in tuning of optical, electrical and NO₂ sensing properties of ZnO_{1-x} coatings at room temperature* // Sens. Actuators B, **2017**, v. 248, p. 886–893.
96. Han, L.; Wang, D.; Lu, Y.; Jiang, T.; Chen, L.; Xie, T.; Lin, Y. *Influence of annealing temperature on the photoelectric gas sensing of Fe-doped ZnO under visible light irradiation* // Sens. Actuators B, **2013**, v. 177, p. 34–40.
97. Varechkina, E.N.; Rumyantseva, M.N.; Vasiliev, R.B.; Konstantinova, E.A.; Gaskov, A.M. *UV-Vis photoconductivity of nanocrystalline tin oxide* // J. Nanoelectron. Optoelectron. **2012**, v. 7, p. 623–628.
98. Chizhov, A.; Rumyantseva, M.; Vasiliev, R.; Filatova, D.; Drozdov, K.; Krylov, I.; Marchevsky, A.; Karakulina, O.; Abakumov, A.; Gaskov, A. *Visible light activation of room temperature NO₂ gas sensors based on ZnO, SnO₂ and In₂O₃ sensitized with CdSe quantum dots* // Thin Solid Films, **2016**, v. 618, p. 253–262.
99. Geng, X.; Zhang, C.; Debliquy, M. *Cadmium sulfide activated zinc oxide coatings deposited by liquid plasma spray for room temperature nitrogen dioxide detection under visible light illumination* // Ceram. Int., **2016**, v. 42, p. 4845–4852.
100. Vasiliev, R.; Babynina, A.; Maslova, O.; Rumyantseva, M.; Ryabova, L.; Dobrovolsky, A.; Drozdov, K.; Khokhlov, D.; Abakumov, A.; Gaskov, A. *Photoconductivity of nanocrystalline SnO₂ sensitized with colloidal CdSe quantum dots* // J. Mater. Chem., **2013**, v. 1, p. 1005–1010.
101. Yang, Z.; Guo, L.; Zu, B.; Guo, Y.; Xu, T.; Dou, X. *CdS/ZnO Core/Shell Nanowire-Built Films for Enhanced Photodetecting and Optoelectronic Gas-Sensing Applications* // Adv. Opt. Mater., **2014**, v. 2, p. 738–745.

102. Zhang, C.; Wang, J.; Olivier, M.-G.; Debliquy, M. *Room temperature nitrogen dioxide sensors based on N719-dye sensitized amorphous zinc oxide sensors performed under visible-light illumination* // *Sens. Actuators B*, **2015**, v. 209, p. 69–77.
103. Peng, L.; Qin, P.; Zeng, Q.; Song, H.; Lei, M.; Mwangi, J.J.N.; Wang, D.; Xie, T. *Improvement of formaldehyde sensitivity of ZnO nanorods by modifying with Ru(dcbpy)₂(NCS)₂* // *Sens. Actuators B*, **2011**, v. 160, p. 39–45.
104. Paolesse, R.; Nardis, S.; Monti, D.; Stefanelli, M.; Natale, C.D. *Porphyrinoids for Chemical Sensor Applications* // *Chem. Rev.*, **2017**, v. 117, p. 2517–2583.
105. Zhang, Q.; Xie, G.; Xu, M.; Su, Y.; Tai, H.; Du, H.; Jiang, Y. *Visible light-assisted room temperature gas sensing with ZnO-Ag heterostructure nanoparticles* // *Sensors and Actuators B*, **2018**, v. 259, p. 269–281.
106. Gogurla, N.; Sinha, A.K.; Santra, S.; Manna, S.; Ray, S.K. *Multifunctional Au-ZnO Plasmonic Nanostructures for Enhanced UV Photodetector and Room Temperature NO Sensing Devices* // *Scientific Reports*, **2014**, v. 4, p. 6483 (1-9).
107. Berger, F.; Sanchez, J.B.; Heintz, O. *Detection of hydrogen fluoride using SnO₂-based gas sensors: Understanding of the reactional mechanism* // *Sens. Actuators B*, **2009**, v. 143, p. 152–157.
108. Vladimirova, S.A.; Romyantseva, M.N.; Filatova, D.G. et al. *SnO₂ (Au⁰, Co II,III) Nanocomposites: A Synergistic Effect of the Modifiers in CO Detection* // *Inorganic Materials*, **2016**, v. 52, p. 94-100.
109. Zhukova, A.A.; Shatokhin, A.N.; Putilin, F.N.; Petukhov, I.A.; Romyantseva, M.N.; Gaskov, A.M. *Effect of Surface Modification with Palladium on the CO Sensing Properties of Antimony- Doped SnO₂ Whiskers* // *Inorganic Materials*, **2013**, v. 49, p. 1005-1010.
110. Смит, Р. *Полупроводники*. Перевод с английского Л.Л.Коренблита и В.А.Петрусевича // Издательство иностранной литературы, Москва, **1962**, стр. 237-304.
111. Tyagi, M.S. *Physics of Schottky Barrier Junctions* // *Metal-semiconductor Schottky barrier junctions and their applications*, Springer, US, **1984**, p. 1–60.
112. Su, T.; Shao, Q.; Qin, Z.; Guo, Z.; Wu, Z. *Role of Interfaces in Two-Dimensional Photocatalyst for Water Splitting* // *ACS Catal.*, **2018**, v. 8, p. 2253–2276.

113. Devi, L.G.; Kavitha, R. *A review on plasmonic metal-TiO₂ composite for generation, trapping, storing and dynamic vectorial transfer of photogenerated electrons across the Schottky junction in a photocatalytic system* // Appl. Surf. Sci., **2016**, v. 360, p. 601–622.
114. Kumar, V.; O'Donnell, S.; Zoellner, B.; Martinez, J.; Wang, G.; Maggard, P. A. *Interfacing Plasmonic Nanoparticles with Ferroelectrics for Hot-Carrier-Driven Photocatalysis: Impact of Schottky Barrier Height* // ACS Appl. Energy Mater., **2019**, v. 2, p. 7690–7699.
115. Clavero, C. *Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices* // Nat. Photonics, **2014**, v. 8, p. 95–103.
116. Kumar, R.; Liu, X.; Zhang, J.; Kumar, M. *Room-Temperature Gas Sensors under Photoactivation: From Metal Oxides to 2D Materials* // Nano-Micro Lett., **2020**, v. 12, p. 1–37.
117. Khan, M.R.; Chuan, T.W.; Yousuf, A.; Chowdhury, M.N.K.; Cheng, C.K. *Schottky barrier and surface plasmonic resonance phenomena towards the photocatalytic reaction: Study of their mechanisms to enhance photocatalytic activity* // Catal. Sci. Technol., **2015**, v. 5, p. 2522–2531.
118. Wang, J.; Fan, S.; Xia, Y.; Yang, C.; Komarneni, S. *Room-temperature gas sensors based on ZnO nanorod/Au hybrids: Visible-light-modulated dual selectivity to NO₂ and NH₃* // J. Hazard. Mater., **2020**, v. 381, p. 120919.
119. Chen, C.; Zhang, Q.; Xie, G.; Yao, M.; Pan, H.; Du, H.; Tai, H.; Du, X.; Su, Y. *Enhancing visible light-activated NO₂ sensing properties of Au NPs decorated ZnO nanorods by localized surface plasmon resonance and oxygen vacancies* // Mater. Res. Express, **2020**, v. 7, p. 015924.
120. Langhammer, C.; Yuan, Z.; Zoric, I.; Kasemo, B. *Plasmonic properties of supported Pt and Pd nanostructures* // Nano Lett., **2006**, v. 6, p. 833–838.
121. Han, C.H.; Hong, D.W.; Han, S.D.; Gwak, J.; Singh, K.C. *Catalytic combustion type hydrogen gas sensor using TiO₂ and UV-LED* // Sens. Actuators B, **2007**, v. 125, p. 224–228.

122. Saboor, F.H.; Ueda, T.; Kamada, K.; Hyodo, T.; Mortazavi, Y.; Khodadadia, A.A.; Shimizu, Y. *Enhanced NO₂ gas sensing performance of bare and Pd-loaded SnO₂ thick film sensors under UV-light irradiation at room temperature* // *Sens. Actuators B*, **2016**, v. 223 p. 429 - 439.
123. Hyodo, T.; Urata, K.; Kamada, K.; Ueda, T.; Shimizu, Y. *Semiconductor-type SnO₂-based NO₂ sensors operated at room temperature under UV-light irradiation* // *Sens. Actuators B*, **2017**, v. 253, p. 630–640.
124. John, R.A.B.; Kumar, A.R. *A review on resistive-based gas sensors for the detection of volatile organic compounds using metal-oxide nanostructures* // *Inorganic Chemistry Communications*, **2021**, v. 133, p. 108893.
125. Itoh, T.; Nakashima, T.; Akamatsu, T.; Izu, N.; Shin, W. *Nonanal gas sensing properties of platinum, palladium, and gold-loaded tin oxide VOCs sensors* // *Sens. Actuators B*, **2013**, v. 187, p. 135 –141.
126. Shao, Sh.; Chen, Y.; Huang, Sh.; Jiang, F.; Wang, Y.; Koehn, R. *A tunable volatile organic compound sensor by using PtO_x/GQDs/TiO₂ nanocomposite thin films at room temperature under visible-light activation* // *RSC Adv.*, **2017**, v. 7, p. 39859.
127. Low, J.; Yu, J.; Jaroniec, M.; Wageh, S.; Al-Ghamdi, A.A. *Heterojunction Photocatalysts* // *Adv. Mater.*, **2017**, v. 29, p. 1601694.
128. Huang, D.; Chen, S.; Zeng, G.; Gong, X.; Zhou, C.; Cheng, M.; Xue, W.; Yan, X.; Li, J. *Artificial Z-scheme photocatalytic system: What have been done and where to go?* // *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, v. 385, p. 44–80.
129. Zhang, L.; Jaroniec, M. *Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications* // *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, v. 430, p. 2–17.
130. Wang, H.; Zhang, L.; Chen, Z.; Hu, J.; Li, S.; Wang, Z.; Liu, J.; Wang, X. *Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances* // *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, v. 43, p. 5234–5244.
131. Jang, J.S.; Kim, H.G.; Lee, J.S. *Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting* // *Catal. Today*, **2012**, p. 270–277.

132. Walker, J.M.; Akbar, S.A.; Morris, P.A. *Synergistic effects in gas sensing semiconducting oxide nano-heterostructures: A review* // Sens. Actuators B, **2019**, v. 286, p. 624–640.
133. Yang, P.; Liu, Y. *Au/Co₃O₄/CeO₂ heterostructures: Morphology controlling, junction formation and enhanced catalysis performance* // J. Ind. Eng. Chem., **2017**, v. 53, p. 317–324.
134. Li, S.; Zhu, H.; Qin, Z.; Wang, G.; Zhang, Y.; Wu, Z.; Li, Z.; Chen, G.; Dong, W.; Wu, Z. et al. *Morphologic effects of nano CeO₂-TiO₂ on the performance of Au/CeO₂-TiO₂ catalysts in low-temperature CO oxidation* // Appl. Catal. B, **2014**, v. 144, p. 498–506.
135. Marikutsa, A.; Novikova, A.; Rumyantseva, M.; Khmelevsky, N.; Gaskov, A. *Comparison of Au-functionalized semiconductor metal oxides in sensitivity to VOC* // Sens. Actuators B, **2021**, v. 326, p. 128980.
136. Gütner, A.T.; Koren, V.; Chikkadi, K.; Righettoni, M.; Pratsinis, S.E. *E- Nose Sensing of Low-ppb Formaldehyde in Gas Mixtures at High Relative Humidity for Breath Screening of Lung Cancer?* // ACS Sensors **2016**, v. 1, p. 528-535.
137. Kemmler, J.A.; Pokhrel, S.; Birkenstock, J.; Schowalter, M.; Rosenauer, A.; Bârsan, N.; Weimar, U.; Mädler, L. *Quenched, nanocrystalline In₄Sn₃O₁₂ high temperature phase for gas sensing applications* // Sens. Actuators B, **2012**, v. 161, p. 740–747.
138. Park, H.J.; Choi, N.J.; Kang, H.; Jung, M.Y.; Park, J.W.; Park, K.H.; Lee, D.S. *A ppb-level formaldehyde gas sensor based on CuO nanocubes prepared using a polyol process* // Sens. Actuators B, **2014**, v. 203, p. 282–288.
139. Lv, P.; Tang, Z.; Wei, G.; Yu, J.; Huang, Z. *Recognizing indoor formaldehyde in binary gas mixtures with a micro gas sensor array and a neural network* // Meas. Sci. Technol. **2007**, v. 18, p. 2997–3004.
140. Fang, F.; Bai, L.; Sun, H.; Kuang, Y.; Sun, X.; Shi, T.; Song, D.; Guo, P.; Yang, H.; Zhang, Zh.; Wang, Y.; Luo, J.; Zhu, J. *Hierarchically porous indium oxide nanolamellas with ten-parts-per-billion-level formaldehyde-sensing performance* // Sens. Actuators B, **2015**, v. 206, p. 714–720.
141. Zhang, Sh.; Lei, T.; Li, D.; Zhang, G.; Xie, Ch. *UV light activation of TiO₂ for sensing formaldehyde: How to be sensitive, recovering fast, and humidity less sensitive* // Sens. Actuators B, **2014**, v. 202, p. 964–970.

142. Lv, P.; Tang, Z.A.; Yu, J.; Zhang, F.T.; Wei, G.F.; Huang, Z.X.; Hu, Y. *Study on a micro-gas sensor with SnO₂-NiO sensitive film for indoor formaldehyde detection* // Sens. Actuators B. **2008**, v. 132, p. 74–80.
143. Zhang, Y.; Liu, Q.; Zhang, J.; Zhu, Q.; Zhu, Z. *A highly sensitive and selective formaldehyde gas sensor using a molecular imprinting technique based on Ag-LaFeO₃* // J. Mater. Chem. C, **2014**, v. 2, p. 10067-10072.
144. Zhang, Y.M.; Lin, J.Y.T.; Chen, L.; Zhang, J.; Zhu, Z.Q.; Liu, Q.J. *A high sensitivity gas sensor for formaldehyde based on silver doped lanthanum ferrite* // Sens. Actuators B **2014**, v. 190, p. 171–176.
145. Li, X.; Li, X.; Wang, J.; Lin, Sh. *Highly sensitive and selective room-temperature formaldehyde sensors using hollow TiO₂ microspheres* // Sens. Actuators B, **2015**, v. 219, p. 158-163.
146. Chung, F.-C.; Zhu, Z.; Luo, P.-Y.; Wu, R.-J.; Li, W. *Au@ZnO core-shell structure for gaseous formaldehyde sensing at room temperature* // Sens. Actuators B, **2014**, v. 199, p. 314–319.
147. Chen, T.; Liu, Q.J.; Zhou, Z.L.; Wang, Y.D. *The fabrication and gas-sensing characteristics of the formaldehyde gas sensors with high sensitivity* // Sens. Actuators B, **2008**, v. 131, p. 301–305.
148. Wang, Y.Q.H.; Chen, H.; Lin, Z.; Dai, K. *Highly selective n-butanol gas sensor based on mesoporous SnO₂ prepared with hydrothermal treatment* // Sens. Actuators B, **2014**, v. 201, p. 153–159.
149. Liu, L.; Li, X.; Dutta, P.K.; Wang, J. *Room temperature impedance spectroscopy-based sensing of formaldehyde with porous TiO₂ under UV illumination* // Sens. Actuators B, **2013**, v. 185, p. 1– 9.
150. Hu, R.; Wang, J.; Chen, P.; Hao, Y.; Zhang, C.; Li, X. *Preparation of Cd-loaded In₂O₃ hollow nanofibers by electro spinning and improvement of formaldehyde sensing performance* // J. Nanomater. **2014**, p. 7.
151. Liu, D.; Pan, J.; Tang, J.; Liu, W.; Bai, Sh.; Luo, R. *Ag decorated SnO₂ nanoparticles to enhance formaldehyde sensing properties* // J. Phys. Chem. Solids, **2019**, v. 124, p. 36–43.

152. Du, H.; Wang, J.; Su, M.; Yao, P.; Zheng, Y.; Yu, N. *Formaldehyde gas sensor based on SnO₂/In₂O₃ hetero-nanofibers by a modified double jets electro spinning process* // Sens. Actuators B, **2012**, v. 166, p. 746–752.
153. Castro-Hurtado, I.; Herrán, J.; Mandayo, G.G.; Castaño, E. *SnO₂-nanowires grown by catalytic oxidation of tin sputtered thin films for formaldehyde detection* // Thin Solid Films, **2012**, v. 520, p. 4792–4796.
154. Sun, P.; Zhou, X.; Wang, C.; Shimano, K.; Lu, G.; Yamazoe, N. *Hollow SnO₂/α-Fe₂O₃ spheres with a double-shell structure for gas sensors* // J. Mater. Chem. A, **2014**, v. 2, p. 1302–1308.
155. Wang, J.; Zhang, P.; Qi, J.-Q.; Yao, P.-J. *Silicon-based micro-gas sensors for detecting formaldehyde* // Sens. Actuators B, **2009**, v. 136, p. 399–404.
156. Lee, C.-Y.; Chiang, C.-M.; Wang, Y.-H.; Ma, R.-H. *A self-heating gas sensor with integrated NiO thin-film for formaldehyde detection* // Sens. Actuators B, **2007**, v. 122, p. 503–510.
157. Lin, Sh.; Li, D.; Wu, J.; Li, X.; Akbar, S.A. *A selective room temperature formaldehyde gas sensor using TiO₂ nanotube arrays* // Sens. Actuators B, **2011**, v. 156, p. 505–509.
158. Zhang, G.; Zhang, S.; Yang, L.; Zou, Z.; Zeng, D.; Xie, C. *La₂O₃-sensitized SnO₂ nanocrystalline porous film gas sensors and sensing mechanism toward formaldehyde* // Sens. Actuators B, **2013**, v. 188, p. 137–146.
159. Castro-Hurtado, I.; Herrán, J.; Mandayo, G.G.; Castaño, E. *Studies of influence of structural properties and thickness of NiO thin films on formaldehyde detection* // Thin Solid Films, **2011**, v. 520, p. 947–952.
160. Peng, L.; Zhai, J.; Wang, D.; Zhang, Y.; Wang, P.; Zhao, Q.; Xie, T. *Size- and photoelectric characteristics-dependent formaldehyde sensitivity of ZnO irradiated with UV light* // Sens. Actuators B, **2010**, v. 148, p. 66–73.
161. Zeng, W.; Liu, T.; Zang, Z. *Sensitivity improvement of TiO₂-doped SnO₂ to volatile organic compounds* // Physica E, **2010**, v. 43, p. 633–638.
162. Yao, P.J.; Wang, J.; Chu, W.L.; Hao, Y.W. *Preparation and characterization of La_{1-x}Sr_xFeO₃ materials and their formaldehyde gas-sensing properties* // J. Mater. Sci., **2013**, v. 48, p. 441–450.

163. Wang, J.; Liu, L.; Cong, S.-Y.; Qi, J.-Q.; Xu, B.-K. *An enrichment method to detect low concentration formaldehyde* // Sens. Actuators B, **2008**, v. 134, p. 1010–1015.
164. Chung, F.-C.; Wu, R.-J.; Cheng, F.-C. *Fabrication of a Au@SnO₂ core–shell structure for gaseous formaldehyde sensing at room temperature* // Sens. Actuators B, **2014**, v. 190, p. 1–7.
165. Li, Y.; Chen, N.; Deng, D.; Xing, X.; Xiao, X.; Wang, Y. *Formaldehyde detection: SnO₂ microspheres for formaldehyde gas sensor with high sensitivity, fast response/recovery and good selectivity* // Sens. Actuators B, **2017**, v. 238, p. 264–273.
166. Zeng, W.; Liu, T.; Wang, Z.; Tsukimoto, S.; Saito, M.; Ikuhara, Y. *Selective detection of formaldehyde gas using a Cd-doped TiO₂-SnO₂ sensor* // Sensors, **2009**, v. 9, p. 9029.
167. Tian, H.; Fan, H.; Li, M.; Ma, L. *Zeolitic Imidazolate Framework Coated ZnO Nanorods as Molecular Sieving to Improve Selectivity of Formaldehyde Gas Sensor* // ACS Sens. **2016**, v. 1, p. 243–250.
168. Li, Y.; Jin, H.; Sun, G.; Zhang, B.; Luo, N.; Lin, L.; Bala, H.; Cao, J.; Zhang, Zh.; Wang, Y. *Synthesis of novel porous ZnO octahedrons and their improved UV-light activated formaldehyde-sensing performance by Au decoration* // Physica E, **2019**, v. 106, p. 40–44.
169. Huang, K.; Kong, L.; Yuan, F.; Xie, C. *In situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy study of formaldehyde adsorption and reactions on nano γ -Fe₂O₃ films* // Appl. Surf. Sci., **2013**, v. 270, p. 405–410.
170. Mondal, B.; Mukherjee, K.; Das, P. *Facile synthesis of pseudo-peanut shaped hematite iron oxide nano-particles and their promising ethanol and formaldehyde sensing characteristics* // RSC Adv., **2014**, v. 4, p. 31879–31886.
171. Han, N.; Wu, X.; Zhang, D.; Shen, G.; Liu, H.; Chen, Y. *CdO activated Sn-doped ZnO for highly sensitive, selective and stable formaldehyde sensor* // Sens. Actuators B, **2011**, v. 152, p. 324–329.
172. Xie, C.; Xiao, L.; Hu, M.; Bai, Z.; Xia, X.; Zeng, D. *Fabrication and formaldehyde gas-sensing property of ZnO–MnO₂ coplanar gas sensor arrays* // Sens. Actuators B, **2010**, v. 145, p. 457–463.

173. Han, N.; Tian, Y.; Wu, X.; Chen, Y. *Improving humidity selectivity in formaldehyde gas sensing by a two-sensor array made of Ga-doped ZnO* // Sens. Actuators B, **2009**, v. 138, p. 228–235.
174. Zhang, H.; Song, P.; Han, D.; Wang, Q. *Synthesis and formaldehyde sensing performance of LaFeO₃ hollow nanospheres* // Physica E, **2014**, v. 63, p. 21–26.
175. Chu, X.; Chen, T.; Zhang, W.; Zheng, B.; Shui, H. *Investigation on formaldehyde gas sensor with ZnO thick film prepared through microwave heating method* // Sens. Actuators B, **2009**, v. 142, p. 49–54.
176. Holder, E.; Tessler, N.; Rogach, A.L. *Hybrid nanocomposite materials with organic and inorganic components for opto-electronic devices* // J. Mater. Chem., **2008**, v. 18, p. 1064–1078.
177. Peng, L.; Qin, P.; Zeng, Q.; Song, H.; Lei, M.; Mwangi, J.J.N.; Wang, D.; Xie, T. *Improvement of formaldehyde sensitivity of ZnO nanorods by modifying with Ru(dcbpy)₂(NCS)₂* // Sens. Actuators B, **2011**, v. 160, p. 39–45.
178. Dongare, P.; Myron, B.D.B.; Wang, L.; Thompson, D.W.; Meyer, T.J. *[Ru(bpy)₃]²⁺* revisited. Is it localized or delocalized? How does it decay?* // Coord. Chem. Rev., **2017**, v. 345, p. 86–107.
179. Aghazad, S.; Nazeeruddin, M.K. *Ruthenium Complexes as Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells* // Inorganics, **2018**, v. 6, p. 52.
180. Balasingam, S.K.; Lee, M.; Kang, M.G.; Jun, Y. *Improvement of dye-sensitized solar cells toward the broader light harvesting of the solar spectrum* // Chem. Commun., **2013**, v. 49, p. 1471–1487.
181. World Health Organization. WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants, Geneva. **2010**. Available online: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0009/128169/e94535.pdf (accessed on 12 August 2018).
182. Halliwell, B.; Hu, M.L.; Louie, S.; Duvall, T.R.; Tarkington, B.K.; Motchnik, P.; Cross, C.E. *Interaction of nitrogen dioxide with human plasma: antioxidant depletion and oxidative damage* // FEBS Letters, **1992**, v. 313, p. 62–66.

183. Olker, C.; Siese, A.; Stumpf, S.; Müller, B.; Gemsa, D.; Garn, H. *Impaired superoxide radical production by bronchoalveolar lavage cells from NO₂-exposed rats* // Free Radical Biology and Medicine, **2004**, v. 37, p. 977–987.
184. Rasmussen, R.E.; Mannix, R.C.; Oldham, M.J.; Phalen, R.F. *Effects of nitrogen dioxide on respiratory tract clearance in the ferret* // Journal of Toxicology and Environmental Health, **1994**, v. 41, p. 109–120.
185. Witschi H. *Ozone, nitrogen dioxide and lung cancer: a review of some recent issues and problems* // Toxicology, **1988**, v. 48, p. 1–20.
186. Morgenstern, V.; Zutavern, A.; Cyrys, J.; Brockow, I.; Koletzko, S.; Krämer, U.; Behrendt, H.; Herbarth, O.; A. von Berg; Bauer, C.P.; Wichmann, H-E.; Heinrich, J.; GINI Study Group; LISA Study Group. *Atopic diseases, allergic sensitization, and exposure to traffic-related air pollution in children* // American Journal of Respiratory & Critical Care Medicine, **2008**, v. 177, p. 1331–1337.
187. Seinfeld, J.H.; Pandis, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change* (2nd rev. ed.). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, **2006**.
188. Peter, Warneck. *Chemistry of the natural atmosphere* (2nd ed.). San Diego: Academic Press, **2000**.
189. Kharitonov, S.A.; Barnes, P.J. *Biomarkers of some pulmonary diseases in exhaled breath* // Biomarkers, **2002**, v. 7, p. 1-32.
190. Baraldi, E.; Carraro, S. *Exhaled NO and breath condensate* // Paediatric Respiratory Reviews, **2006**, v. 7S, p. S20–S22.
191. Lu, Z.; Huang, W.; Wang, L.; Xu, N.; Ding, Q.; Cao, C. *Exhaled nitric oxide in patients with chronic obstructive pulmonary disease: a systematic review and meta-analysis* // International Journal of COPD, **2018**, v. 13, p. 2695-2705.
192. Righettoni, M.; Amann, A.; Pratsinis, S.E. *Breath analysis by nanostructured metal oxides as chemo-resistive gas sensors* // Materials Today, **2015**, v. 18, p. 163-171.
193. Hong, L.Y.; Lin, H.N. *NO gas sensing at room temperature using single titanium oxide nanodot sensors created by atomic force microscopy nanolithography* // Beilstein J. Nanotechnol., **2016**, v. 7, p. 1044–1051.

194. Gogurla, N.; Sinha, A.K.; Santra, S.; Manna, S.; Ray, S.K. *Multifunctional Au-ZnO Plasmonic Nanostructures for Enhanced UV Photodetector and Room Temperature NO Sensing Devices* // Sci. Rep., **2014**, v. 4, p. 6483.
195. Chinh, N.D.; Quang, N.D.; Lee, H.; Hien, T.T.; Hieu, N.M.; Kim, D.; Kim, C.; Kim, D. *NO gas sensing kinetics at room temperature under UV light irradiation of In₂O₃ nanostructures* // Sci. Rep., **2016**, v. 6, p. 35066.
196. Madhaiyan, G.; Tung, T.W.; Zan, H.W.; Meng, H.F.; Lu, C.J.; Ansari, A.; Chuang, W.T.; Lin, H.C. *UV-enhanced room-temperature ultrasensitive NO gas sensor with vertical channel nano-porous organic diodes* // Sens. Actuators B. Chem., **2020**, v. 320, p. 128392.
197. Wagner, T.; Kohl, C.D.; Malagù, C.; Donato, N.; Latino, M.; Neri, G.; Tiemann, M. *UV Light-Enhanced NO₂ Sensing by Mesoporous In₂O₃: Interpretation of Results by a New Sensing Model* // Sens. Actuators B Chem., **2013**, v. 187, p. 488–494.
198. Ilin, A.; Martyshov, M.; Forsh, E.; Forsh, P.; Rummyantseva, M.; Abakumov, A.; Gaskov, A.; Kashkarov, P. *UV Effect on NO₂ Sensing Properties of Nanocrystalline In₂O₃* // Sens. Actuators B Chem., **2016**, v. 231, p. 491–496.
199. Zhang, C.; Boudiba, A.; De Marco, P.; Snyders, R.; Olivier, M.G.; Debliquy, M. *Room Temperature Responses of Visible-Light Illuminated WO₃ Sensors to NO₂ in Sub-Ppm Range* // Sens. Actuators B Chem., **2013**, v. 181, p. 395–401.
200. Mun, Y.; Park, S.; An, S.; Lee, C.; Kim, H.W. *NO₂ Gas Sensing Properties of Au-Functionalized Porous ZnO Nanosheets Enhanced by UV Irradiation* // Ceram. Int., **2013**, v. 39, p. 8615–8622.
201. Karaduman, I.; Yildiz, D.E.; Sincar, M.M.; Acar, S. *UV Light Activated Gas Sensor for NO₂ Detection* // Mater. Sci. Semicond. Process., **2014**, v. 28, p. 43–47.
202. Park, S.; Kim, S.; Ko, H.; Lee, C. *Light-Enhanced Gas Sensing of ZnS-Core/ZnO-Shell Nanowires at Room Temperature* // J. Electroceramics, **2014**, v. 33, p. 75–81.
203. Park, S.; Ko, H.; Lee, S.; Kim, H.; Lee, C. *Light-Activated Gas Sensing of Bi₂O₃-Core/ZnO-Shell Nanobelt Gas Sensors* // Thin Solid Film., **2014**, v. 570, p. 298–302.
204. Zhang, C.; Wang, J.; Olivier, M.G.; Debliquy, M. *Room Temperature Nitrogen Dioxide Sensors Based on N719-Dye Sensitized Amorphous Zinc Oxide Sensors Performed under Visible-Light Illumination* // Sens. Actuators B Chem., **2015**, v. 209, p. 69–77.

205. Park, S.; Sun, G.J.; Kheel, H.; Ko, T.; Kim, H.W.; Lee, C. *Light-Activated NO₂ Gas Sensing of the Networked CuO-Decorated ZnS Nanowire Gas Sensor* // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process., **2016**, v. 122, p. 1–8.
206. Chizhov, A.S.; Rumyantseva, M.N.; Vasiliev, R.B.; Filatova, D.G.; Drozdov, K.A.; Krylov, I.V.; Abakumov, A.M.; Gaskov, A.M. *Visible Light Activated Room Temperature Gas Sensors Based on Nanocrystalline ZnO Sensitized with CdSe Quantum Dots* // Sens. Actuators B Chem., **2014**, v. 205, p. 305–312.
207. Espid, E.; Taghipour, F. *Development of Highly Sensitive ZnO/In₂O₃ Composite Gas Sensor Activated by UV-LED* // Sens. Actuators B Chem., **2017**, v. 241, p. 828–839.
208. Zhou, Y.; Zou, C.; Lin, X.; Guo, Y. *UV Light Activated NO₂ Gas Sensing Based on Au Nanoparticles Decorated Few-Layer MoS₂ Thin Film at Room Temperature* // Appl. Phys. Lett., **2018**, v. 113, p. 2–7.
209. Casals, O.; Markiewicz, N.; Fabrega, C.; Gràcia, I.; Cane, C.; Wasisto, H.S.; Waag, A.; Prades, J.D. *A Parts per Billion (ppb) Sensor for NO₂ with Microwatt (MW) Power Requirements Based on Micro Light Plates* // ACS Sens., **2019**, v. 4, p. 822–826.
210. Paolucci, V.; Emamjomeh, S.M.; Ottaviano, L.; Cantalini, C. *Near Room Temperature Light-Activated WS₂-Decorated RGo as NO₂ Gas Sensor* // Sensors, **2019**, v. 19, p. 2617.
211. Chizhov, A.; Vasiliev, R.; Rumyantseva, M.; Krylov, I.; Drozdov, K.; Batuk, M.; Hadermann, J.; Abakumov, A.; Gaskov, A. *Light-activated sub-ppm NO₂ detection by hybrid ZnO/QD nanomaterials vs. charge localization in core-shell QD* // Front. Mater., **2019**, v. 6, p. 1–14.
212. Espid, E.; Noce, A.S.; Taghipour, F. *The Effect of Radiation Parameters on the Performance of Photo-Activated Gas Sensors* // J. Photochem. Photobiol. A Chem., **2019**, v. 374, p. 95–105.
213. Tian, X.; Yang, X.; Yang, F.; Qi, T. *A Visible-Light Activated Gas Sensor Based on Perylenediimide-Sensitized SnO₂ for NO₂ Detection at Room Temperature* // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., **2019**, v. 578, p. 123621.
214. Feng, C.; Wen, F.; Ying, Z.; Li, L.; Zheng, X.; Zheng, P.; Wang, G. *Polypeptide-Assisted Hydrothermal Synthesis of ZnO for Room Temperature NO₂ Gas Sensor under UV Illumination* // Chem. Phys. Lett., **2020**, v. 754, p. 137745.

215. Chen, C.; Zhang, Q.; Xie, G.; Yao, M.; Pan, H.; Du, H.; Tai, H.; Du, X.; Su, Y. *Enhancing Visible Light-Activated NO₂ Sensing Properties of Au NPs Decorated ZnO Nanorods by Localized Surface Plasmon Resonance and Oxygen Vacancies* // Mater. Res. Express, **2020**, v. 7, p. 015924.
216. Zhang, Q.; Xie, G.; Xu, M.; Su, Y.; Tai, H.; Du, H.; Jiang, Y. *Visible Light-Assisted Room Temperature Gas Sensing with ZnO-Ag Heterostructure Nanoparticles* // Sens. Actuators B Chem., **2018**, v. 259, p. 269–281.
217. Kumar, R.R.; Murugesan, T.; Dash, A.; Hsu, C.H.; Gupta, S.; Manikandan, A.; Anbalagan, A. kumar; Lee, C.H.; Tai, N.H.; Chueh, Y.L.; et al. *Ultrasensitive and Light-Activated NO₂ Gas Sensor Based on Networked MoS₂/ZnO Nanohybrid with Adsorption/Desorption Kinetics Study* // Appl. Surf. Sci., **2021**, v. 536, p. 147933.
218. Chizhov, A.S.; Rumyantseva, M.N.; Drozdov, K.A.; Krylov, I.V.; Batuk, M.; Hadermann, J.; Filatova, D.G.; Khmelevsky, N.O.; Kozlovsky, V.F.; Maltseva, L.N.; et al. *Photoresistive gas sensor based on nanocrystalline ZnO sensitized with colloidal perovskite CsPbBr₃ nanocrystals* // Sens. Actuators B Chem., **2021**, v. 329, p. 129035.
219. Liu, Y.; Zhang, J.; Li, G.; Liu, J.; Liang, Q.; Wang, H.; Zhu, Y.; Gao, J.; Lu, H. *In₂O₃-ZnO Nanotubes for the Sensitive and Selective Detection of Ppb-Level NO₂ under UV Irradiation at Room Temperature* // Sens. Actuators B Chem., **2022**, v. 355, p. 131322.
220. Tokarev S.D., Sotnikova Yu.A., Anisimov A.V., Fedorov Yu.V., Jonusauskas G., Lypenko D.A., Malov V.V., Tameev A.R., Maltsev E.I., Fedorova O.A. *Donor-acceptor (E)-2-(2-(2,2'-bithiophen-5-yl)vinyl)benzo[d]thiazole: synthesis, optical, electrochemical studies and charge transport characteristics* // Mend. Comm., **2019**, v. 29, p. 567-569.
221. Tokarev, S.; Rumyantseva, M.; Nasriddinov, A.; Gaskov, A.M.; Moiseeva, A.A.; Fedorov, Y.V.; Fedorova, O.; Jonusauskas, G. *Electron injection effect in In₂O₃ and SnO₂ nanocrystals modified by ruthenium heteroleptic complexes* // Phys. Chem. Chem. Phys., **2020**, v. 22, p. 8146–8156.
222. Turkevich, J.; Stevenson, P.C.; Hillier, J. *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold* // Trans. Faraday Soc., **1951**, v. 11, p. 55–74.
223. Solomon, S.D., Bahadory, M., Jeyarajasingam, A.V., Rutkowsky, S.A., Boritz, C., Mulfinger, L. *Synthesis and study of silver nanoparticles* // Journal of Chemical Education, **2007**, v. 84(2), p. 322-325.

224. Минздрав России, 2.2.5. *Химические факторы производственной среды, Предельно допустимые концентрации (пдк) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.* Гигиенические нормативы-ГН 2.2.5.686-98. Москва, **1998**.
225. Peercy, P.S.; Morosin, B. *Pressure and temperature dependences of the Raman-active phonons in SnO₂* // Phys. Rev. B, **1973**, v. 7, p. 2779–2786.
226. Garcia-Tecedor, M.; Maestre, D.; Cremades, A.; Piqueras, J. *Growth and characterization of Cr doped SnO₂ microtubes with resonant cavity modes* // J. Mater. Chem. C, **2016**, v. 4, p. 5709–5716.
227. Caoshui, X.; Yonghong, X.; Hong, Z.; Yuheng, Z.; Yulong, L. *Investigation of Raman spectrum for nano-SnO₂* // Sci. China (Ser. A), **1997**, v. 40, p. 1222–1227.
228. Zuo, J.; Xu, C.; Liu, X.; Wang, C.; Wang, C.; Hu, Y.; Qian, Y. *Study of the Raman spectrum of nanometer SnO₂* // J. Appl. Phys., **1994**, v. 75, p. 1835–1836.
229. Abello, L.; Bochu, B.; Gaskov, A.; Koudryavtseva, S.; Lucazeau, G.; Roumyantseva, M. *Structural characterization of nanocrystalline SnO₂ by X-ray and Raman spectroscopy* // J. Solid State Chem., **1998**, v. 135, p. 78–85.
230. Dieguez, A.; Romano-Rodriguez, A.; Vila, A.; Morante, J.R. *The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles* // J. Appl. Physics., **2001**, v. 90, p. 1550–1557.
231. Liu, L.Z.; Li, T.H.; Wu, X.L.; Shen, J.C.; Chu, P.K. *Identification of oxygen vacancy types from Raman spectra of SnO₂ nanocrystals* // J. Raman Spectrosc., **2012**, v. 43, p. 1423–1426.
232. Zhurbina, I.A.; Timoshenko, V.Yu.; Rumyantseva, M.N.; Gaskov, A.M. *Structural and Optoelectronic Properties of Tin Oxide Nanocrystals Prepared by Wet Chemistry Methods* // J. Nanoelectron. Optoelectron., **2011**, v. 6, p. 514-518.
233. Rumyantseva, M.N.; Gaskov, A.M.; Rosman, N.; Pagnier, T.; Morante, J.R. *Raman surface vibration modes in nanocrystalline SnO₂ prepared by wet chemical methods: Correlations with the gas sensors performances* // Chem. Mater., **2005**, v. 17, p. 893–901.
234. White, W.B.; Keramidas, V.G. *Vibrational spectra of oxides with the C-type rare earth oxide structure* // Spectrochim. Acta, **1972**, v. 28, p. 501–509.

235. Kranert, C.; Schmidt-Grund, R.; Grundmann, M. *Raman active phonon modes of cubic In_2O_3* // Phys. Status Solidi RRL, **2014**, v. 8, p. 554–559.
236. Garcia-Domene, B.; Ortiz, H.M.; Gomis, O.; Sans, J.A.; Manjon, F.J.; Munoz, A.; Rodriguez-Hernandez, P.; Achary, S.N.; Errandonea, D.; Martinez-Garcia, D.; et al. *High-pressure lattice dynamical study of bulk and nanocrystalline In_2O_3* // J. Appl. Phys., **2012**, v. 112, p. 123511.
237. Arooj, S.; Xu, T.; Hou, X.; Wang, Y.; Tong, J.; Chu, R.; Liu, B. *Green emission of indium oxide via hydrogen treatment* // RSC Adv., **2018**, v. 8, p. 11828–11833.
238. Yin, W.; Su, J.; Cao, M.; Ni, C.; Cloutier, C.G.; Huang, Z.; Ma, X.; Ren, L.; Hu, C.; Wei, B. *$In(OH)_3$ and In_2O_3 micro/nanostructures: Controllable NaOAc-assisted microemulsion synthesis and Raman properties* // J. Phys. Chem. C, **2009**, v. 113, p. 19493–19499.
239. Baszczuk, A.; Jasiorski, M.; Nyk, M.; Hanuza, J.; Maczka, M.; Stręek, W. *Luminescence properties of europium activated $SrIn_2O_4$* // J. Alloy. Compd., **2005**, v. 394, p. 88–92.
240. Kim, W.J.; Pradhan, D.; Sohn, Y. *Fundamental nature and CO oxidation activities of indium oxide nanostructures: 1D-wires, 2D-plates and 3D-cubes and donuts* // J. Mater. Chem. A, **2013**, v. 1, p. 10193.
241. Cychosz, K.A.; Thommes, M. *Progress in the Physisorption Characterization on Nanoporous Gas Storage Materials* // Engineering, **2018**, v. 4, p. 559–566.
242. Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; A. von Zelewsky. *$Ru(II)$ polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, eletrochemistry, and chemiluminescence* // Coordination Chemistry Reviews, **1988**, v. 84, p. 85–277.
243. Calzaferri, G.; Rytz, R. *Electronic Transition Oscillator Strength by the Extended Hueckel Molecular Orbital Method* // The Journal of Physical Chemistry, **1995**, v. 99, p. 12141–12150.
244. Jing, B.; Wu, T.; Tian, C.; Zhang, M.; Shen, T. *pH-dependent luminescence of ruthenium (II) polypyridine complexes* // Bulletin of the Chemical Society of Japan, **2000**, v. 73. p. 1749-1755.
245. Tan, L.F.; Wang, F.; Chao, H. *Synthesis, DNA Binding, and DNA Photocleavage of the Ruthenium (II) Complexes $[Ru(bpy)(btip)]^{2+}$ and $[Ru(dmb)(btip)]^{2+}$ ($bpy=2, 2'$ -Bipyridine;*

btip=2-Benzo[b]thien-2-yl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline; dmb=4, 4'-Dimethyl-2, 2'-bipyridine) // *Helvetica chimica acta*, **2007**, v. 90, p. 205-215.

246. Messias, F.; Vega, B.; Scalvi, L.; Li, M.; Santilli, C.; Pulcinelli, S. *Electron scattering and effects of sources of light on photoconductivity of SnO₂ coatings prepared by sol-gel* // *J. Non-Cryst. Solids*, **1999**, v. 247, p. 171–175.
247. Kornblit, L.; Ignatiev, A. *Photodesorption threshold energies in semiconductors* // *Surf. Sci. Lett.*, **1984**, v. 136, p. L57–L66.
248. Zhou, Z.; Gao, H.; Liu, R.; Du, B. *Study of structure and property for the NO₂+NO₂⁻ electron transfer system* // *J. Mol. Struct. Theochem*, **2001**, v. 545, p. 179–186.
249. Šulka, M.; Pitonák, M.; Neogrády, P.; Urban, M. *Electron affinity of the O₂ molecule: CCSD(T) calculations using the optimized virtual orbitals space approach* // *Int. J. Quantum Chem.*, **2008**, v. 108, p. 2159–2171.
250. Ilin, A.; Martyshov, M.; Forsh, E.; Forsh, P.; Rummyantseva, M.; Abakumov, A.; Gaskov, A.; Kashkarov, P. *UV effect on NO₂ sensing properties of nanocrystalline In₂O₃* // *Sens. Actuators B*, **2016**, v. 231, 4p. 91–496.
251. Чижов Артём Сергеевич. «Наноконпозиты на основе полупроводниковых оксидов металлов и квантовых точек CdSe для газовых сенсоров», Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук, Москва, **2016**.
252. Forsh, E.A.; Abakumov, A.M.; Zaytsev, V.B.; Konstantinova, E.A.; Forsh, P.A.; Rummyantseva, M.N.; Gaskov, A.M.; Kashkarov, P.K. *Optical and photoelectrical properties of nanocrystalline indium oxide with small grains* // *Thin Solid Films*, **2015**, v. 595, p. 25–31.
253. Yang, L.; Marikutsa, A.; Rummyantseva, M.; Konstantinova, E.; Khmelevsky, N.; Gaskov, A. *Quasi similar routes of NO₂ and NO sensing by nanocrystalline WO₃: Evidence by in situ drift spectroscopy* // *Sensors*, **2019**, v. 19, p. 3405.
254. Токарев С.Д. «Синтез, физико-химические характеристики и фотоиндуцированные внутримолекулярные процессы производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина и их металлокомплексов», Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Москва, **2019**.

255. Shaw J. R., Webb R. T., Schmehl R. H. *Intersystem crossing to both ligand-localized and charge-transfer excited states in mononuclear and dinuclear ruthenium (II) diimine complexes* // Journal of the American Chemical Society, **1990**, v. 112, p. 1117-1123.
256. Hadjiivanov, K.I. *Identification of neutral and charged N_xO_y surface species by IR spectroscopy* // Catal. Rev. Sci. Eng, **2000**, v. 42, p. 71–144.
257. B. Azambre, L. Zenboury, F. Delacroix, J.V. Weber. *Adsorption of NO and NO₂ on ceria-zirconia of composition $Ce_{0.69}Zr_{0.31}O_2$: A DRIFTS study* // Catalysis Today, **2008**, v. 137, p. 278–282.
258. Hess, Ch.; Ozensoy, E.; Yi, Ch-W.; Goodman, D.W. *NO Dimer and Dinitrosyl Formation on Pd(111): From Ultra-High-Vacuum to Elevated Pressure Conditions* // Journal of American Chemical Society, **2006**, v. 128, p. 2988-2994.
259. Xu, G.; Zhang, L.; He, C.; Ma, D.; Lu, Z. *Adsorption and oxidation of NO on various SnO₂(110) surfaces: A density functional theory study* // Sens. Actuators B, **2015**, v. 221, p. 717–722.
260. Coates, J. *Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach*, R.A. Meyers (Ed.), // Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2000**, p. 10815-10837.
261. Hadjiivanov, K.; Knozinger, H.; Tsyntsarski, B.; Dimitrov, L. *Effect of water on the reduction of NO_x with propane on Fe-ZSM-5. An FTIR mechanistic study* // Catal. Lett., **1999**, v. 62, p. 35-40.
262. Kantcheva, M.; Bushev, V.; Hadjiivanov, K. *Nitrogen dioxide adsorption on deuteroylated titania (anatase)* // J. Chem. Soc., Faraday Trans., **1992**, v. 88, p. 3087-3089.
263. Hadjiivanov, K.; Klissurski, D.; Bushev, V. *IR spectroscopic study of NO₂ adsorption on chromia* // J. Chem. Soc., Faraday Trans., **1995**, v. 91, p. 149-153.
264. Hadjiivanov, K.; Klissurski, D.; Ramis, G.; Busca, G. *Fourier transform IR study of NO_x adsorption on a CuZSM-5 DeNO_x catalyst* // Appl. Catal. B: Environ., **1996**, v. 7, p. 251-267.

265. Djonev, B.; Tsyntsarski, B.; Klissurski, D.; Hadjiivanov, K. *IR spectroscopic study of NO_x adsorption and NO_x-O₂ coadsorption on Co²⁺/SiO₂ catalysts* // J. Chem. Soc., Faraday Trans., **1997**, v. 93, p. 4055-4063.
266. Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and Coordination Compounds. Part A: theory and applications in inorganic chemistry*, 6th ed.; // John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, USA, **2009**.
267. Socrates, G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, 3rd ed.; // John Wiley & Sons Ltd: West Sussex, England, **2001**.
268. Hyodo, T.; Urata, K.; Kamada, K.; Ueda, T.; Shimizu, Y. *Semiconductor-type SnO₂-based NO₂ sensors operated at room temperature under UV-light irradiation* // Sens. Actuators B Chem., **2017**, v. 253, p. 630–640.
269. Liu, B.; Luo, Y.; Li, K.; Wang, H.; Gao, L.; Duan, G. *Room-Temperature NO₂ Gas Sensing with Ultra-Sensitivity Activated by Ultraviolet Light Based on SnO₂ Monolayer Array Film*. // Adv. Mater. Interfaces, **2019**, v. 1900376, p. 1–10.
270. Fomekong, R.L.; Saruhan, B. *Influence of Humidity on NO₂-Sensing and Selectivity of Spray-CVD Grown ZnO Thin Film above 400 °C* // Chemosensors, **2019**, v. 7, p. 42.
271. Belghachi, A.; Collins, R.A. *The effects of humidity on phthalocyanine NO₂ and NH₃ sensors* // J. Phys. D Appl. Phys, **1990**, v. 23, p. 223–227.
272. Ling, Z.; Leach, C. *The effect of relative humidity on the NO₂ sensitivity of a SnO₂/WO₃ heterojunction gas sensor* // Sens. Actuators B, **2004**, v. 102, p. 102–106.
273. Bârsan, N.; Weimar, U. *Conduction model of metal oxide gas sensors* // J. Electroceram. **2001**, v. 7, p. 143–167.
274. Rumyantseva, M.N.; Makeeva, E.A.; Badalyan, S.M.; Zhukova, A.A.; Gaskov, A.M. *Nanocrystalline SnO₂ and In₂O₃ as materials for gas sensors: The relationship between microstructure and oxygen chemisorption* // Thin Solid Film., **2009**, v. 518, p. 1283–1288.
275. Korotcenkov, G.; Brinzari, V.; Golovanov, V.; Blinov, Y. *Kinetics of gas response to reducing gases of SnO₂ films, deposited by spray pyrolysis* // Sens. Actuators B, **2004**, v. 98, p. 41–45.

276. Egashira, M.; Nakashima, M.; Kawasuma, S.; Selyama, T. *Temperature programmed desorption study of water adsorbed on metal oxides. Part 2. Tin oxide surfaces* // J. Phys. Chem., **1981**, v. 85, p. 4125–4130.
277. Bârsan, N.; Schweizer-Berberich, M.; Gopel, W. *Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors: A status report* // Fresenius J. Anal. Chem., **1999**, v. 365, p. 287–304.
278. Yamazoe, N.; Sakai, G.; Shimano, K. *Oxide semiconductor gas sensors* // Catal. Surv. Asia, **2003**, v. 7, p. 63–75.
279. Davydov, A.A. *Chapter 2. The Nature of Oxide Surface Centers. In Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*; Sheppard, N.T., Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, UK, **2003**.
280. Heiland, G.; Kohl, D. *Chapter 2. Physical and Chemical Aspects of Oxidic Semiconductor Gas Sensors. In Chemical Sensor Technology*; Seiyama, T., Ed.; Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, **1988**; v. 1, p. 15–38.
281. Morrison, S.R. *Chapter 5. Bonding of Foreign Species at the Solid Surface. In The Chemical Physics of Surfaces, 2nd ed.* // Springer Science+ Business Media: New York, NY, USA, **1990**; p. 173–220.
282. Henrich, V.A.; Cox, P.A. *Chapter 6. Molecular Adsorption on Oxides. In The Surface Science of Metal Oxides* // Cambridge University Press: Cambridge, UK, **1994**; p. 247–370.
283. Gurlo, A. *Interplay between O₂ and SnO₂: Oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen* // Chem. Phys. Chem., **2006**, v. 7, p. 2041–2052.
284. Konstantinova, E.A.; Pentegov, I.S.; Marikutsa, A.V.; Rumyantseva, M.N.; Gaskov, A.M.; Kashkarov, P.K. *EPR study of nanocrystalline tin dioxide* // Phys. Status Solidi C, **2011**, v. 8, p. 1957–1960.
285. Konstantinova, E.A.; Weidmann, J.; Dittrich, T. *Influence of adsorbed water and oxygen on the photoluminescence and EPR of por-TiO₂ (anatase)* // J. Porous Mater., **2000**, v. 7, p. 389–392.

286. Weidmann, J.; Dittrich, T.; Konstantinova, E.A.; Lauermann, I.; Uhlendorf, I.; Koch, F. *Influence of oxygen and water related surface defects on the sensitized TiO₂ solar cell* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **1999**, v. 56, p. 153–165.
287. Chao, C.C.; Lunsford, J.H. *Adsorption of nitric oxide on Y-type zeolites. Low-temperature infrared study* // J. Am. Chem. Soc., **1971**, v. 93, p. 6794–6800.
288. Kantcheva, M.; Bushev, V.; Hadjiivanov, K. *Nitrogen dioxide adsorption on deuteroylated titania (anatase)* // J. Chem. Soc. Faraday Trans., **1992**, v. 88, p. 3087–3089.
289. Sergent, N.; Epifani, M.; Comini, E.; Faglia, G.; Pagnier, T. *Interactions of nanocrystalline tin oxide powder with NO₂: A Raman spectroscopic study* // Sens. Actuators B, **2007**, v. 126, p. 1–5.
290. Mott, N.F.; Devis, E.A. *Electron Processes in Non-Crystalline Materials* // Clarendon press: Oxford, UK, **1979**.
291. Журбина, И.А.; Цетлин, О.И.; Тимошенко, В.Ю. *Оптическая генерация свободных носителей заряда в тонких пленках оксида олова* // Физика и техника полупроводников, **2011**, том 45, стр. 241-244.
292. Forsh, E.A.; Marikutsa, A.V.; Martyshov, M.N.; Forsh, P.A.; Rumyantseva, M.N.; Gaskov, A.M.; Kashkarov, P.K. *A Study of the Sensitivity of Nanocrystalline Indium Oxide with Various Sizes of Nanocrystals to Nitrogen Dioxide* // Nanotechnologies Russ., **2012**, v. 7, p. 164–168.
293. Forsh, E.A.; Marikutsa, A.V.; Martyshov, M.N.; Forsh, P.A.; Rumyantseva, M.N.; Gaskov, A.M.; Kashkarov, P.K. *Charge Carrier Transport in Indium Oxide Nanocrystals* // J. Exp. Theor. Phys., **2010**, v. 111, p. 653–658.
294. Prades, J.D.; Cirera, A.; Morante, J.R. *First-Principles Study of NO_x and SO₂ Adsorption onto SnO₂ (110)* // J. Electrochem. Soc., **2007**, v. 154, p. H675–H680.
295. Prades, J.D.; Cirera, A.; Morante, J.R. *Ab initio calculations of NO₂ and SO₂ chemisorption onto non-polar ZnO surfaces* // Sens. Actuators B, **2009**, v. 142, p. 179–184.
296. Wang, C.Y.; Becker, R.W.; Passow, T.; Pletsche, W.; Kohler, K.; Cimalla, V.; Ambacher, O. *Photon-stimulated sensor based on indium oxide nanoparticles I: Wide-concentration-range ozone monitoring in air* // Sens. Actuators B, **2011**, v. 152, p. 235–240.

297. Konvalina, G.; Haik, H. Sensors for Breath Testing: *From Nanomaterials to Comprehensive Disease Detection* // *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47, p. 66–76.
298. Moulder, J.F.; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Bomben, K.D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* // Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, MN, USA, **1992**.
299. Rodriguez-Gonzalez, V.; Zanella, R.; Calzada, L.A.; Gomez, R. *Low-temperature CO oxidation and long-term stability of Au/In₂O₃-TiO₂ catalysts* // *J. Phys. Chem. C*, **2009**, v. 113, p. 8911–8917.
300. Warwick, M.E.A.; Kaunisto, K.; Carraro, G.; Gasparotto, A.; Maccato, C.; Barreca, D. *A study of Pt/ α -Fe₂O₃ nanocomposites by XPS* // *Surf. Sci. Spectra*, **2015**, v. 22, p. 47.
301. *X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages, Platinum*.
<http://www.xpsfitting.com/2012/01/platinum.html>
302. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, 6th ed.* // Publisher: John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, **2009**.
303. Zyubina, T.S.; Zyubin, A.S.; Dobrovol'skii, Y.A.; Volokhoa, V.M.; Bazhanova, Z.G. *Quantum-Chemical Modeling of the Hydrogen Spillover Effect in the H/Pt/SnO₂ System* // *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2011**, v. 56, p. 1765–1774.
304. Zhu, Y.; Liu, D.; Meng, M. *H₂ spillover enhanced hydrogenation capability of TiO₂ used for photocatalytic splitting of water: A traditional phenomenon for new applications* // *Chem. Commun.*, **2014**, v. 50, p. 6049.
305. Krivetskiy, V.; Zamanskiy, K.; Beltyukov, A.; Asachenko, A.; Topchiiy, M.; Nechaev, M.; Garshev, A.; Krotova, A.; Filatova, D.; Maslakov, K.; et al. *Effect of AuPd bimetal sensitization on gas sensing performance of nanocrystalline SnO₂ obtained by single step flame spray pyrolysis* // *Nanomaterials*, **2019**, v. 9, p. 728.
306. Gulevich, D.; Rumyantseva, M.; Gerasimov, E.; Khmelevsky, N.; Tsvetkova, E.; Gaskov, A. *Synergy effect of Au and SiO₂ modification on SnO₂ sensor properties in VOCs detection in humid air* // *Nanomaterials*, **2020**, v. 10, p. 813.
307. Fujita, T.; Horikawa, M.; Takei, T.; Murayama, T.; Haruta, M. *Correlation between catalytic activity of supported gold catalysts for carbon monoxide oxidation and metal-*

- oxygen binding energy of the support metal oxides* // Chin. J. Catal., **2016**, v. 37, p. 1651–1655.
308. Green, I.X.; Tang, W.; Neurock, M.; Yates, J.T. *Insights into catalytic oxidation at the Au/TiO₂ dual perimeter sites* // Acc. Chem. Res., **2014**, v. 47, p. 805–815.
309. Green, I.X.; Tang, W.; McEntee, M.; Neurock, M.; Yates, J.T. *Inhibition at perimeter sites of Au/TiO₂ oxidation catalyst by reactant oxygen* // J. Am. Chem. Soc., **2012**, v. 134, p. 12717–12723.
310. Gurlo, A.; Barsan, N.; Weimar, U. *Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides. In Metal Oxides: Chemistry and Applications* // Fierro, J.L.G., Ed.; Taylor & Francis Group: New York, NY, USA, **2006**; p. 683–738.
311. World Health Organization (WHO). *WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants*. Available online: www.euro.who.int_data/assets/pdf_file/0009/128169/e94535/pdf
312. Charles, K.; Magee, R.J.; Won, D.; Luszyk, E. *Indoor Air Quality Guidelines and Standards. In Final Report 5.1–CMEIAQ-II: Consortium for Material Emission and IAQ Modelling II.* // National Research Council Canada: Montreal, QC, Canada, **2005**.
313. Gao, H.W.; Yan, T.X.; Zhang, C.B.; He, H. *Theoretical experimental analysis on vibrational spectra of formate species adsorbed on Cu-Al₂O₃ catalyst* // J. Mol. Str. Theochem., **2008**, v. 857, p. 38–43.
314. Vayssilov, G.N.; Mihaylov, M.; Petkov, P., Sr.; Hadjiivanov, K.I.; Neyman, K.M. *Reassignment of the vibrational spectra of carbonates, formates, and related surface species on ceria: A combined density functional and infrared spectroscopy investigation* // J. Phys. Chem. C, **2011**, v. 115, p. 23435–23454.
315. Kecskés, T.; Raskó, J.; Kiss, J. *FTIR and mass spectrometric studies on the interaction of formaldehyde with TiO₂ supported Pt and Au catalysts* // Appl. Catal. A, **2004**, v. 273, p. 55–62.
316. Hadjiivanov, K. *Identification and characterization of surface hydroxyl groups by infrared spectroscopy* // Adv. Catal., **2014**, v. 57, p. 99–318.
317. Hall, W.K.; Spiewak, B.E.; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A.; Knzinger, H.; Pfeifer, H.; Kazansky, V.B.; Bond, G.C. *Characterization of Solid Catalysts: Sections 3.2.3–3.2.4. In*

Handbook of Heterogeneous Catalysis, 1st ed. // Wiley: Hoboken, NJ, USA, **1997**; p. 689–770.

318. Marikutsa, A.V.; Vorobyeva, N.A.; Romyantseva, M.N.; Gaskov, A.M. *Active sites on the surface of nanocrystalline semiconductor oxides ZnO and SnO₂ and gas sensitivity* // Russ. Chem. Bull., **2017**, v. 66, p. 1728–1764.
319. Yamazoe, N. *New approaches for improving semiconductor gas sensors* // Sens. Actuators B, **1991**, v. 5, p. 7–19.
320. Degler, D.; Rank, S.; Mueller, S.; Pereira de Carvalho, H.W.; Grunwaldt, J.-D.; Weimar, U.; Barsan, N. *Gold-loaded tin dioxide gas sensing materials: Mechanistic insights and the role of gold dispersion* // ACS Sens., **2016**, v. 1, p. 1322–1329.
321. Hubner, M.H.; Koziej, D.; Grunwaldt, J.-D.; Weimar, U.; Barsan, N. *An Au clusters related spill-over sensitization mechanism in SnO₂-based gas sensors identified by operando HERFD-XAS, work function changes, DC resistance and catalytic conversion studies* // Phys. Chem. Chem. Phys., **2012**, v. 14, p. 13249–13254.
322. Ono, L.K.; Yuan, B.; Heinrich, H.; Cuenya, R.B. *Formation and thermal stability of platinum oxides on size-selected platinum nanoparticles: Support effects* // J. Phys. Chem. C, **2010**, v. 114, p. 22119–22133.
323. Michaelson, H.B. *The work function of the elements and its periodicity* // J. Appl. Phys., **1977**, v. 48, p. 4729–4733.
324. Benesh, G.A.; Liyanage, L.S.G. *The surface electronic structure of oxygen on Pt(001)(1 × 1)* // Surf. Sci., **1992**, v. 261, p. 207–216.
325. Ganose, A.M.; Scanlon, D.O. *Band gap and work function tailoring of SnO₂ for improved transparent conducting ability in photovoltaic* // J. Mater. Chem. C **2016**, v. 4, p. 1467–1475.
326. Jia, C.; Dong, T.; Li, M.; Wang, P.; Yang, P. *Preparation of anatase/rutile TiO₂/SnO₂ hollow heterostructures for gas sensor* // J. Alloy. Compd., **2018**, v. 769, p. 521–531.