

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук (ИОНХ РАН)

на правах рукописи



Мокрушин Артём Сергеевич

**ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ТОНКИХ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК СОСТАВА $ZrO_2-xY_2O_3$,
 CeO_2-xZrO_2 И TiO_2-xZrO_2 (ГДЕ $x = 0-50$ МОЛ.%) И ИХ
ХЕМОРЕЗИСТИВНЫЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРИ
ДЕТЕКТИРОВАНИИ КИСЛОРОДА**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Симоненко Елизавета Петровна
Доктор химических наук

Москва – 2019

Оглавление

Введение	3
1. Обзор литературы	10
1.1. <i>Наукометрический анализ тематики</i>	<i>10</i>
1.2. <i>Особенности химических газовых сенсоров на кислород</i>	<i>14</i>
1.3. <i>Свойства оксидных материалов в системах ZrO_2–Y_2O_3, CeO_2–ZrO_2 и TiO_2–ZrO_2.....</i>	<i>26</i>
1.4. <i>Газочувствительные свойства</i>	<i>42</i>
1.5. <i>Возможные области альтернативного применения тонких плёнок ZrO_2, CeO_2, TiO_2.....</i>	<i>51</i>
1.6. <i>Методы синтеза наноматериалов на основе ZrO_2, CeO_2, TiO_2.....</i>	<i>57</i>
2. Экспериментальная часть.....	73
2.1. <i>Используемые реактивы</i>	<i>73</i>
2.2. <i>Используемое оборудование и методы анализа</i>	<i>74</i>
2.3. <i>Методы синтеза прекурсоров и получения плёнок</i>	<i>76</i>
3. Результаты и обсуждение	82
3.1. <i>Получение золь-гель методом и исследование газочувствительных свойств плёнок в системе ZrO_2–Y_2O_3</i>	<i>82</i>
3.2. <i>Получение золь-гель методом и исследование газочувствительных свойств плёнок в системе CeO_2–ZrO_2.....</i>	<i>103</i>
3.3. <i>Получение золь-гель методом и исследование газочувствительных свойств плёнок в системе TiO_2–ZrO_2.....</i>	<i>122</i>
3.4. <i>Использование печати высокого разрешения для получения газочувствительной плёнки TiO_2–10%ZrO_2</i>	<i>138</i>
3.5. <i>Получение методом молекулярного наслаивания и исследование газочувствительных свойств тонкой плёнки TiO_2</i>	<i>144</i>
3.6. <i>Сравнительные анализ характеристик плёнок изученных составов</i>	<i>154</i>
Выводы	159
Список опубликованных работ	161
Список используемой литературы	166

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. В настоящее время существует потребность в миниатюризации компонентов микроэлектромеханических систем и портативной электроники, в том числе химических газовых сенсоров, что дает возможность постоянного контроля газовой среды. В использовании наиболее универсальными и удобными газовыми сенсорами являются датчики хеморезистивного типа. Для детектирования кислорода, как правило, используются полупроводниковые оксидные материалы, имеющие нестехиометрию по кислороду и большое количество кислородных вакансий ($V_o^{\bullet\bullet}$) в кристаллической решетке. К таким материалам относятся TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 . Количество кислородных вакансий в них может быть искусственно увеличено при введении в кристаллическую решетку материала катионов меньшей степени окисления и/или меньшего катионного радиуса, поэтому большой интерес вызывают сложные оксиды. Толстоплёночные или объёмные керамические рецепторные материалы, которые используются в химических газовых сенсорах, преимущественно позволяют детектировать кислород при достаточно высоких рабочих температурах ($>600^\circ C$), что уменьшает энергоэффективность датчиков и в значительной степени осложняют процесс миниатюризации устройств на их основе. Как отмечено выше, использование сложных оксидов металлов позволяет направленно изменить количество дефектов (преимущественно кислородных вакансий $V_o^{\bullet\bullet}$) в кристаллической структуре, управляя таким образом газочувствительными характеристиками рецепторных слоёв. Золь-гель метод дает возможность получать такие наноструктурированные плёнки со строго заданным составом, а применение истинных растворов прекурсоров класса алкоксоацетилацетонатов металлов создаёт предпосылки перехода к современным методам нанесения оксидных покрытий, например, ink-jet печати высокого разрешения. Таким образом, разработка методик синтеза

координационных соединений-прекурсоров и получение на их основе золь-гель методом тонких плёнок сложных оксидов состава $ZrO_2-xY_2O_3$, CeO_2-xZrO_2 , TiO_2-xZrO_2 для низкотемпературного детектирования кислорода является **актуальной** и практически востребованной задачей.

Цель данной работы: разработка методик золь-гель синтеза высокодисперсных оксидов $ZrO_2-xY_2O_3$, CeO_2-xZrO_2 и TiO_2-xZrO_2 в виде нанокристаллических порошков и тонких плёнок, исследование влияния элементного и фазового состава и микроструктуры соответствующих 2D-наноматериалов на хеморезистивные отклики на кислород, адаптация разработанной методики для ink-jet печати газочувствительного слоя состава $TiO_2-10\text{мол.}\%ZrO_2$, а также изучение применимости метода молекулярного наслаивания для получения тонкой плёнки TiO_2 для детектирования кислорода.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие **задачи:**

1. Исследование процесса получения растворов гетеролигандных прекурсоров – алкоксоацетилацетонатов циркония-иттрия, церия-циркония и титана-циркония; изучение гелеобразования при их гидролизе;
2. Получение высокодисперсных оксидов $ZrO_2-xY_2O_3$, CeO_2-xZrO_2 и TiO_2-xZrO_2 золь-гель методом в виде порошков и тонких плёнок (dip-coating), изучение их фазового состава, микроструктуры, газочувствительных свойств; выявление закономерностей влияния на отклики R_{O_2}/R_{Ar} состава и микроструктуры полученных 2D-наноматериалов, температуры детектирования и содержания O_2 , изучение селективности;
3. Апробация раствора прекурсора – алкоксоацетилацетоната титана-циркония в качестве функциональных чернил для получения газочувствительной плёнки состава $TiO_2-10\%ZrO_2$; определение чувствительности к кислороду при различных рабочих температурах, исследование селективности к O_2 по сравнению с другими газами-аналитами;
4. Получение на специализированной подложке тонкой наноструктурированной плёнки TiO_2 методом молекулярного наслаивания, исследование её фазового состава, микроструктуры, установление зависимости

отклика R_{O_2}/R_{Ar} от содержания O_2 в газовой смеси при различных температурах детектирования, изучение селективности.

Научная новизна:

1. Разработаны методы золь-гель синтеза высокодисперсных оксидов состава $ZrO_2-xY_2O_3$ (где $x = 0, 5, 10, 15, 20, 33, 40, 50$ мол.%), CeO_2-xZrO_2 (где $x = 0, 5, 10, 20, 30, 50$ мол.%) и TiO_2-xZrO_2 (где $x = 0, 10, 20, 40, 50$ мол.%) в виде наноструктурированных порошков и тонких плёнок; в качестве прекурсоров использовались гетеролигандные комплексные соединения – алкоксоацетилацетонаты циркония-иттрия, церия-циркония и титана-циркония.

2. Для наноструктурированных тонких пленок составов $ZrO_2-xY_2O_3$ ($x = 5-50$ мол.%), CeO_2-xZrO_2 (где $x = 0-30$ мол.%) и TiO_2-xZrO_2 (где $x = 0, 10$ мол.%), полученных золь-гель методом (dip-coating), установлены закономерности, связывающие хеморезистивный отклик на кислород с его содержанием, температурой детектирования (400, 450°C) и составом рецепторного материала. Для 2D-наноматериалов состава $ZrO_2-xY_2O_3$ ($x = 33, 40, 50$ мол.%) выявлена возможность детектирования при температурах 350–450°C не только кислорода, но и водорода. Для рецепторных материалов TiO_2-xZrO_2 (где $x = 0, 10$ мол.%) определен факт, что при введении в диоксид титана 10 мол.% ZrO_2 происходит не только увеличение величины отклика на O_2 , но и снижение температуры детектирования до 350°C.

3. Изучена хеморезистивная чувствительность к кислороду и водороду при относительно низкой рабочей температуре (450°C) синтезированного золь-гель методом при температуре 700°C нанокристаллического порошка $ZrTiO_4$, нанесенного на специализированную подложку методом трафаретной печати.

4. С применением гетеролигандных прекурсоров (алкоксоацетилацетонаты титана-циркония) в качестве функциональных чернил методом ink-jet печати получены наноструктурированные тонкие плёнки $TiO_2-10\%ZrO_2$, изучена их чувствительность к кислороду при относительно низких температурах (350–450°C).

5. Систематически исследована возможность применения тонкой плёнки TiO_2 , полученной методом молекулярного наслаивания, для детектирования кислорода при низких рабочих температурах (150–300°C).

Теоретическая и практическая значимость:

Разработанные методы получения тонких оксидных плёнок могут быть использованы для создания миниатюрных, энергоэффективных сенсорных устройств, способных селективно детектировать кислород. Такие устройства могут быть широко использованы, например: в автомобильной индустрии (контроль O_2 в выхлопных газах), для количественного контроля O_2 в помещениях и в узлах различных технологических процессов, в замкнутых помещениях (шахтах, подводных лодках), в медицине для ингаляции при интоксикации, в анестезиологии для использования кислорода с наркотическими анальгетиками, а также в процессе гипербарической оксигенации.

Изученные закономерности изменения кристаллической структуры в системах $\text{ZrO}_2\text{-xY}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$ и $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 0\text{--}50$ мол.%), полученных золь-гель методом при относительно низких температурах, могут быть использованы для прогнозирования фазового состава и концентрации дефектов (кислородных вакансий ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) и других) при изготовлении конструкционной и функциональной керамики на их основе (в том числе планарных компонентов), например, для использования в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), катализе и др.

Методология и методы исследования: Для получения высокодисперсных порошков и тонких плёнок $\text{ZrO}_2\text{-xY}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$ и $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ применён золь-гель метод, в качестве прекурсоров использованы гетеролигандные прекурсоры класса алкоксоацетилацетонатов металлов; нанесение тонких плёнок осуществлялось методом dip-coating, тонкой плёнки TiO_2 – метод молекулярного наслаивания¹, для ink-jet печати плёнки

¹ Совместно с СПбГТИ(ТУ) (д.х.н. А.А. Малыгин и сотрудники каф. Химической нанотехнологии и материалов электронной техники)

TiO₂-10%ZrO₂ использован принтер высокого разрешения². Анализ растворов прекурсоров при золь-гель синтезе осуществлялся с применением ИК- и УФ-спектроскопии, гравиметрии, а процессов гелеобразования при их гидролизе – методом ротационной вискозиметрии. Термическое поведение гидролизованных влагой воздуха ксерогелей изучалось с применением совмещенного ДСК/ТГА/ДТА в интервале от 20 до 1000°C. Фазовый состав образцов изучался с применением рентгенофазового анализа³ и спектроскопии комбинационного рассеивания⁴. Микроструктура продуктов исследовалась с использованием сканирующей электронной микроскопии^{3,4}. Газочувствительные свойства изучались на специально разработанной прецизионной установке.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты синтеза и изучения особенностей формирования кристаллической структуры и морфологии наноструктурированных порошков и тонких плёнок состава ZrO₂-xY₂O₃ (где x = 0, 5, 10, 15, 20, 33, 40, 50 мол.%), CeO₂-xZrO₂ (где x = 0, 5, 10, 20, 30, 50 мол.%) и TiO₂-xZrO₂ (где x = 0, 10, 20, 40, 50 мол.%) при их получении с помощью золь-гель технологии (dip-coating и ink-jet печать) с использованием в качестве прекурсоров гетеролигандных комплексов – алкоксоацетилацетонатов соответствующих металлов.
2. Закономерности влияния состава оксидного рецепторного слоя, температуры детектирования и содержания O₂ на величину отклика R_{O2}/R_{Ar}.
3. Результаты экспериментального комплексного изучения чувствительности (при различных рабочих температурах), селективности и чувствительности к влаге при детектировании кислорода тонкой наноструктурированной сплошной плёнкой TiO₂, полученной методом молекулярного наслаивания.
4. Закономерности влияния на хеморезистивный отклик концентрации O₂, рабочей температуры и числа рецепторных слоёв состава

² Совместно с ООО «АкКо Лаб»

³ ЦКП ИОНХ РАН

⁴ Совместно с МГУ (К.А. Букунов)

TiO₂–10 мол.% ZrO₂, нанесенных методом печати высокого разрешения с применением раствора алкоксоацетилацетоната соответствующих металлов.

Личный вклад автора: Автор работы принимал непосредственное участие в сборе и обработке литературных данных, на основании чего совместно с научным руководителем сформулированы цель и задачи исследования. Автором совместно с коллегами осуществлен золь-гель синтез и анализ наноструктурированных порошков и тонких плёнок составов ZrO₂–xY₂O₃, CeO₂–xZrO₂ и TiO₂–xZrO₂. Автором лично изучены газочувствительные свойства тонкопленочных наноматериалов, полученных методами золь-гель (dip-coating), ink-jet печати⁵, молекулярного наслаивания⁶. Автором совместно с руководителем и соавторами проведена интерпретация полученных экспериментальных данных; совместно с руководителем проведено обобщение результатов и сформулированы выводы по работе.

Степень достоверности и апробация результатов работы. Достоверность полученных результатов обеспечивается проведением исследований с использованием широкого ряда современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа, постановкой воспроизводимых экспериментов в контролируемых условиях, отсутствием противоречий с данными, полученными другими авторами.

Основные результаты представлены на V–VIII Конференциях молодых учёных по общей и неорганической химии в ИОНХ РАН, Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов» (Москва, 2015), XI Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Воронеж, 2016), IX Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего» (Иваново, 2016), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), XIX Московском

⁵ Совместно с ООО «АкКо Лаб»

⁶ Совместно с СПбГТИ(ТУ) (д.х.н. А.А. Малыгин и сотрудники каф. Химической нанотехнологии и материалов электронной техники)

международном салоне изобретений и инновационных технологий «АРХИМЕД 2016» (Москва, 2016), 2-м Всероссийском конгрессе по сенсорному приборостроению «Сенсорное слияние» (Санкт-Петербург, Кронштадт, 2017), XXVII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород, 2017), Первой Международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) (Екатеринбург, 2017), XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)» (Иваново, 2017), XI конкурсе проектов молодых ученых (Москва, 2017), Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых Ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов» (Москва, 2017), V Международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2018» (Санкт-Петербург, 2018),

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН и при поддержке грантов РФФИ (№ 17-33-50036, 14-03-00983, 15-29-01213, 18-03-00992, 18-33-20248).

Публикации. Основные результаты работы опубликовано в 26 печатных работах, в том числе 7 статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, и 18 тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 188 страницах, содержит 70 рисунков и 16 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, шести глав результатов и обсуждения, выводов и списка литературы (244 наименования).

1. Обзор литературы

1.1. Наукометрический анализ тематики

Наукометрический анализ данных о кислородных химических газовых сенсорах осуществлялся на базе платформы *SciFinder (STN International)* в период октябрь-ноябрь 2018 г.

На начальном этапе осуществлен комбинированный поиск опубликованных материалов по ключевым словам «*oxygen gas sensor*», «*O₂ gas sensor*», «*oxygen sensor + gas*», «*O₂ sensor + gas*», «*gas sensor for oxygen*», «*gas sensor for O₂*». В результате запроса найдено 6826 публикаций, значительная часть которых составляет патенты – 4599, на статьи и обзоры приходится 2107 опубликованных материалов. Также высокая доля патентов среди публикаций демонстрирует, что данное направление носит прикладной характер.

Интерес к кислородным газовым сенсорам начинается в конце 60-х годов 20 века, что связано с началом работ по созданию *лямбда-зонда*. Интерес был вызван, начиная с 1970-х годов, принятием норм автомобильных выхлопных газов в США, Японии и Европе. Первый коммерчески-доступный лямбда-зонд был выпущен немецкой компанией *Robert Bosch GmbH* в 1976 году, где в качестве рецептного материала использовался объемный диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ), а сам сенсор относился к потенциметрическому типу. Как видно из рис. 1, после начала 70-х годов XX века наблюдается рост публикаций, в особенности патентов, продолжающийся до 2004 г. На протяжении этого периода произошел один всплеск в количестве опубликованных работ за год, который пришелся на 1985 г. В начале 80-х годов XX века осуществлен ряд серьезных конструктивных изменений лямбда-зонда: добавлен нагревательный элемент (ранее нагрев осуществлялся за счёт тепла, выделяемого выхлопными газами), началось использование диоксида титана в качестве чувствительного элемента, а также проведена апробация амперометрических и

полупроводниковых сенсоров. Данная модернизация кислородных датчиков инициировала патентную активность со стороны производителей. Дальнейшее активное улучшение конструкции сенсоров и их эксплуатационных свойств продолжается до начала XXI века, о чем иллюстрирует рис. 1: в данном временном интервале виден экстремум публикационной активности как для патентов, так и для статей. В настоящее время лямбда-зонды, представленные на рынке, мало отличаются от тех, которые были в начале XXI века: используется потенциометрический, амперометрический или полупроводниковый тип сенсора, а в качестве рецепторного материала – YSZ или TiO_2 .

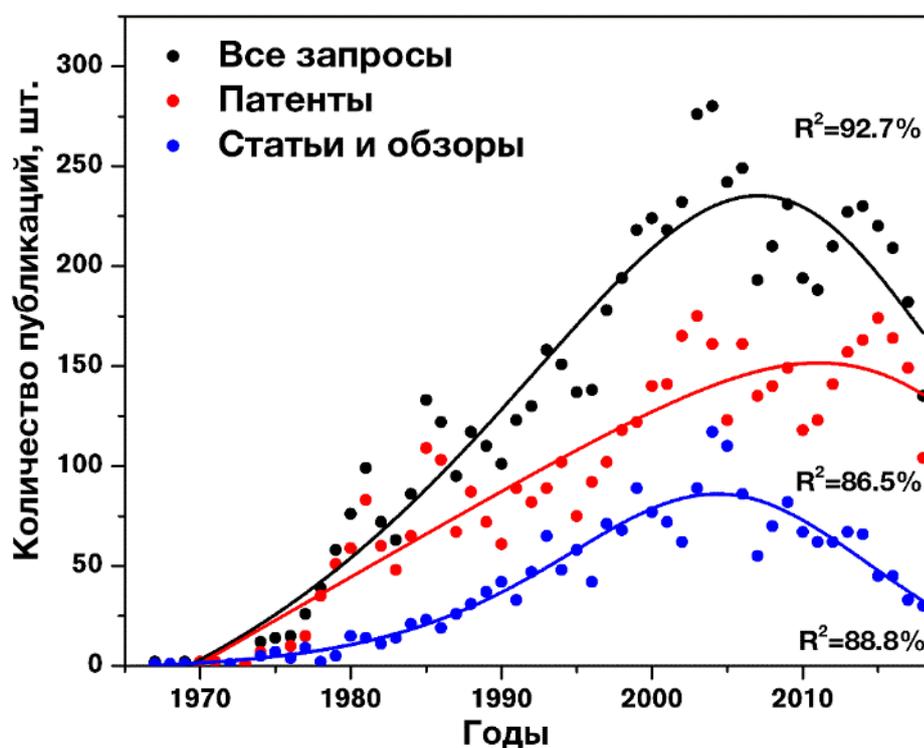


Рис. 1. Распределение количества публикаций, а также патентов, статей и обзоров из них по комбинированному поиску «*oxygen gas sensor, O₂ gas sensor, oxygen sensor + gas, O₂ sensor + gas, gas sensor for oxygen, gas sensor for O₂*» в зависимости от года, SciFinder (STN International)

Данные рис. 2, иллюстрирующие распределение публикаций по компаниям/организациям, подтверждают, что тематика является прикладной и международной, а основными владельцами интеллектуальной

собственности являются производители лямбда-зондов: *NGK* – 426 публикаций, *Bosch* – 237 публикаций, *Denso* – 165 публикаций; и автомобилей: *Toyota* – 330 публикаций, *Nissan* – 120 публикаций, *Ford* – 109 публикаций. Колоссальное количество всех публикаций принадлежит организациям из Японии.

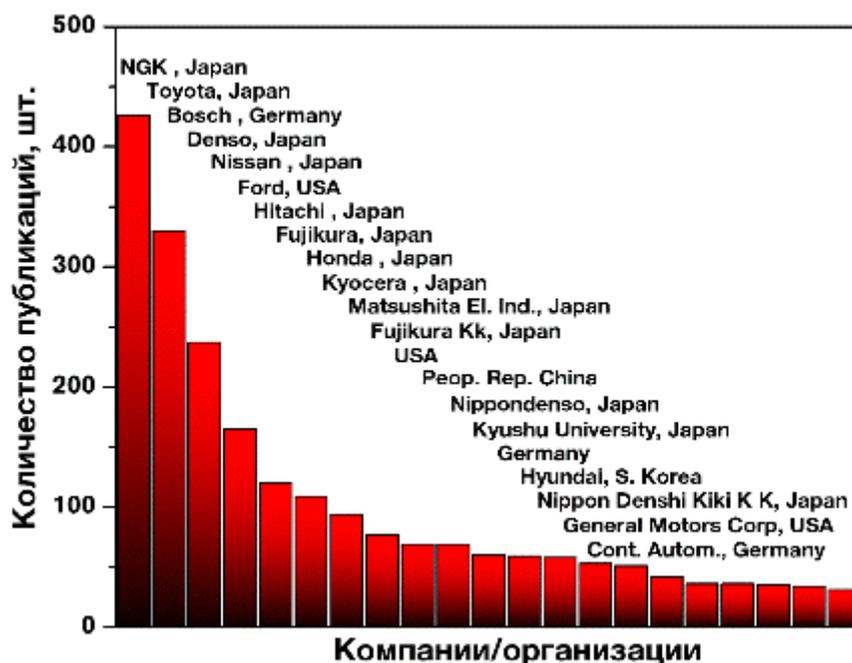


Рис. 2. Распределение количества публикаций по комбинированному поисковому запросу «*oxygen gas sensor, O₂ gas sensor, oxygen sensor + gas, O₂ sensor + gas, gas sensor for oxygen, gas sensor for O₂*» в зависимости от выпустившей их компаний/организаций, SciFinder (STN International)

Основная часть публикаций по датчикам кислородного типа приходится на начало XXI века, например, очень содержательный обзор [1], вышедший в 2003 г и посвящённый различным типам химических кислородных газовых сенсоров. В целом, классические представления о детектировании кислорода сводится к тому, что отклик на O₂ можно получить, используя различные материалы с дефектной структурой, содержащие большое количество кислородных вакансий (V_O^{••}). К наиболее широко-используемым материалам в химической газовой сенсорике для детектирования кислорода являются YSZ, TiO₂ и CeO₂ – рис. 3.

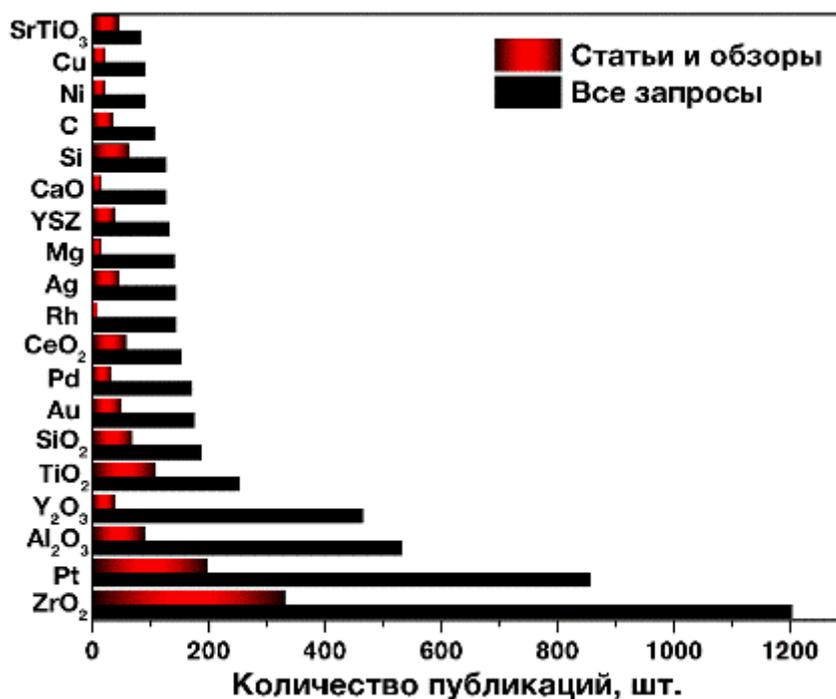


Рис. 3. Распределение общего количества публикаций и отдельно статей и обзоров по комбинированному запросу «*oxygen gas sensor, O₂ gas sensor, oxygen sensor + gas, O₂ sensor + gas, gas sensor for oxygen, gas sensor for O₂*» в зависимости наиболее часто встречающихся в них химических соединений, индексированных Химической Реферативной Службой (CAS), SciFinder (STN International)

На рис. 3 представлена зависимость количества публикаций от наиболее часто встречающихся в поисковых запросах химических соединений, индексированных Химической Реферативной Службой (*Chemical Abstract Service, CAS*) без учета газообразных веществ, а именно O₂, NO_x, CO, H₂, CO₂, H₂O, N₂, C₂H₅OH, CH₄. Если не брать в расчет материалы, из которых сделаны подложки (Al₂O₃, SiO₂, Si), металлы, из которых изготовлены электроды и нагреватели (Pt, Au, Pd, Rh, Ag), а также элементы, которые можно использовать в качестве допанта (Pt, Au, Pd, Rh, Ag, Mg, Ni, Cu, C) рецепторного материала для улучшения свойств, то наиболее широко используемыми материалами для детектирования кислорода являются ZrO₂ – 1204 всех публикаций, из них 332 статей и обзоров, Y₂O₃ – 466 всех публикаций, из них 39 статей и обзоров, TiO₂ – 253 всех публикаций, из них 109 статей и обзоров, CeO₂ – 154 всех публикаций, из них 58 статей и обзоров,

YSZ – 133 всех публикаций, из них 39 статей и обзоров, SrTiO₃ – 84 всех публикаций, из них 46 статей и обзоров. Таким образом, основным типом научных публикаций диоксида циркония являются патенты, что свидетельствует о его широком использовании в *лямбда-зондах*. Полученные статистические данные также говорят о том, что выбор рецепторного материала для детектирования кислорода обусловлен наличием в структуре рецепторного материала различных дефектов, в основном кислородных вакансии ($V_{O^{\bullet\bullet}}$), находящихся в его кристаллической решетке, и полупроводниковых свойств (за исключением YSZ, который обладает ионной проводимостью при высоких температурах). Выбор газочувствительных материалов ограничен и включает в себя вышеперечисленные оксидные системы, а также Nb₂O₅ [1].

1.2. Особенности химических газовых сенсоров на кислород

В *электрохимических газовых сенсорах* для детектирования кислорода в среде других аналитов, находящихся в газообразном состоянии, в качестве рецепторного материала возможно использование твердых электролитов или полупроводников.

Кислородные газовые сенсоры на основе твердых электролитов образуют большую группу газоанализаторов, включающих в себя *потенциометрические* и *вольтамперметрические сенсоры*. Наиболее широко-используемым материалом в качестве твердого электролита в сенсорах данного типа, является ZrO₂, в частности, стабилизированный Y₂O₃. Анализ статистических данных, приведённых в предыдущей главе (количество упоминаний ZrO₂, Y₂O₃ и YSZ из списка рецепторных материалов составляет 78.6% от всех публикаций, 65.8% от статей и обзоров), позволяет утверждать, что данный тип сенсоров является наиболее популярным в данной отрасли, главным образом, из-за широкого развития автомобильной промышленности.

Полупроводниковые хеморезистивные кислородные газовые сенсоры, получили гораздо меньшее распространение.

Кислородные газовые сенсоры на основе твердых электролитов

Потенциометрические и *вольтамперметрические* газовые сенсоры имеют схожий дизайн, но отличаются способом получения сигнала. На рис. 4 представлена простейшая схема потенциометрического газового сенсора. Он представляет собой гальванический кислородный концентрационный элемент, где используется твердый электролит, на который нанесены проводящие металлические электроды, в большинстве случаев они изготовлены из химически-стабильной в широком температурном интервале платины [2, 3].

Электродвижущая сила (ЭДС) элемента определяется разностью концентраций молекулярного кислорода на двух электродах при постоянных давлении и температуре. Твердый электролит в данном случае представляет собой керамический материал, обладающий проводимостью по отношению к иону O^{2-} . Высокой кислородной ионной проводимостью обладает керамика на основе преимущественно оксидов переходных металлов, к наиболее популярным относятся: ZrO_2 , CeO_2 , ThO_2 , Bi_2O_3 [5], а также их твердые растворы [6].

Ионная проводимость в данных оксидных системах проявляется лишь при повышенных температурах (выше $600^\circ C$), тем самым определяя и рабочую температуру потенциометрических и амперометрических газовых сенсоров, что является одним из главных их недостатков.

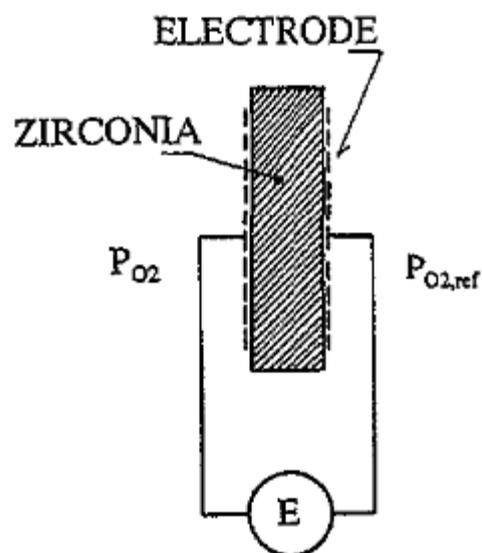
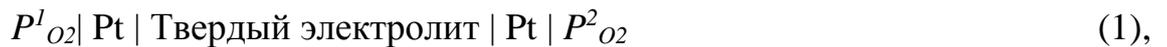
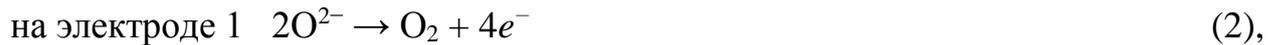


Рис. 4. Схематическое изображение электрохимической ячейки, используемой в качестве потенциометрического сенсора [4]

Гальванический элемент можно описать следующим образом [4]:



где $P^1_{O_2}$ и $P^2_{O_2}$ – парциальные давления кислорода на 1 и 2 электроде, соответственно. Данная ячейка представляет собой разомкнутую цепь, потенциал которой определяется следующими полуреакциями на каждом из платиновых электродов, например, если $P^1_{O_2} < P^2_{O_2}$, то:



Ион кислорода, который образуется на электроде 2, диффундирует через керамический материал к электроду 1, где он разряжается с образованием молекулярного кислорода. Обобщенная реакция представлена уравнением (4):



Потенциал этой ячейки задается следующей формой уравнения Нернста:

$$E = (RT/4F)\ln(P^2_{O_2}/P^1_{O_2}) \quad (5)$$

где R – газовая постоянная, F – постоянная Фарадея, T – рабочая температура, $P^2_{O_2}$ и $P^1_{O_2}$ – парциальные давления кислорода на 2 и 1 электроде, соответственно.

При работе сенсора воздух играет роль стандартного гальванического элемента газовой смеси ($P^2_{O_2}$) и, таким образом, измерение потенциала позволяет определить парциальное давление в измерительной ячейке.

Потенциометрические сенсоры могут иметь различный дизайн. Последние десятилетия часто используется его планарная форма [7], которая отличается от классической тем, что электроды расположены на одной плоскости, что позволяет устанавливать сенсор на различные подложки, а также использовать материалы в тонкопленочном виде [8]. Данный тип сенсоров широко применяется для детектирования не только кислорода, но и других газов-аналитов [8, 9]. Принципиальная схема планарного потенциометрического сенсора представлена на рис. 5.

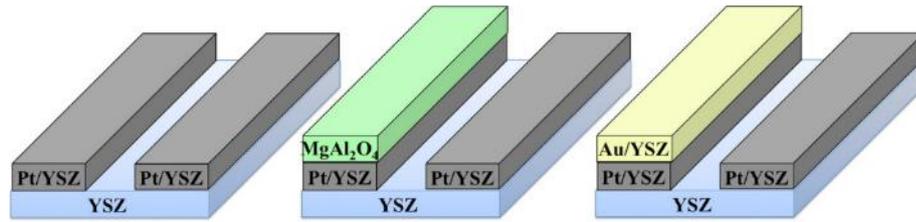


Рис. 5. Принципиальная схема планарного потенциметрического газового сенсора [7]

Амперометрические датчики, в отличие от потенциметрических, характеризуются линейной зависимостью электрического сигнала от концентрации кислорода, низкой температурной чувствительностью и отсутствием эталонного электрода [10]. Типичная схема амперометрического датчика с отверстием в качестве диффузионного барьера представлена на рис. 6. Детектируемым сигналом является сила тока, которая зависит от приложенного внешнего напряжения. Таким образом, на катоде будет протекать реакция (3), где молекулярный кислород перейдет в ионную форму, далее произойдет его диффузия через объем электролита, а на аноде ион кислорода окислится до молекулярной формы в следствии реакции (2). Предельный ток связан с параметрами диффузионного барьера и концентрацией кислорода, что описывают первый закон Фика, уравнение идеального газа и закон Фарадея [4, 11]:

$$I_{lim} = - (nFD_{O_2}AP \ln(1 - x_{O_2})) / RTL \quad (6)$$

где I_{lim} – предельная сила тока, n – число электронов, участвующих в реакции на электроде (2) или (3), F – постоянная Фарадея, D_{O_2} – коэффициент диффузии кислорода, A – площадь диффузионного отверстия, P – давление, R – газовая постоянная, T – рабочая температура, L – длина диффузионного отверстия, x_{O_2} – мольная доля кислорода. Для низких значений x_{O_2} (ниже 10%), логарифм становится линейным и I_{lim} может быть аппроксимировано в:

$$I_{lim} = -nFD_{O_2}Ac_{O_2}/L \quad (7)$$

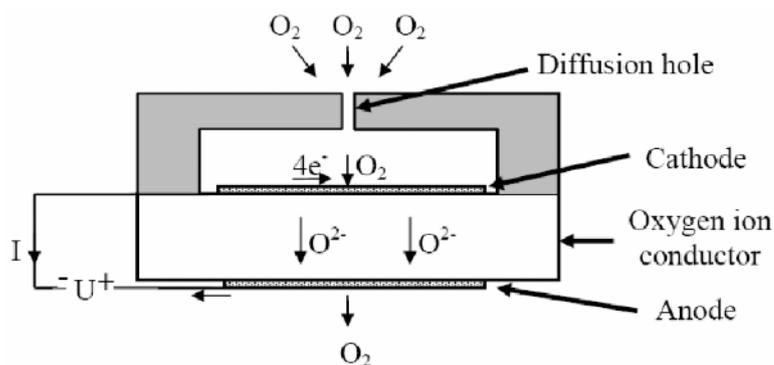


Рис. 6. Амперометрический сенсор с диффузионным барьером [10]

Зависимость силы тока от концентрации кислорода носит линейный характер. Данный тип сенсоров, как и потенциометрические датчики широко применяются в лямбда-зондах, а также для детектирования различных газов-аналитов [2, 9, 12].

Сенсоры на основе полупроводниковых материалов

Полупроводниковые сенсоры значительно реже применяются для детектирования кислорода, чем газоанализаторы на основе твердых электролитов. Полупроводниковые хеморезистивные сенсоры позволяют детектировать газ по изменению сопротивления вследствие протекания реакций на поверхности или приповерхностном слое полупроводника.

Настоящая диссертация посвящена изучению газочувствительных свойств рецепторных материалов в датчиках хеморезистивного типа, поэтому данному виду сенсоров будет уделена значительная часть литературного обзора. Хотя на кислородные газовые сенсоры и сделан основной акцент, механизмы детектирования других газов-аналитов также будут рассмотрены.

В отличие от прочих газовых сенсоров, полупроводниковые датчики резистивного типа имеют совершенно другой дизайн, типичная схема которого представлена на рис. 7. В качестве подложки для средне- и высокотемпературных применений используется оксид алюминия α - или γ -модификации (α -, γ - Al_2O_3) [13, 14], для субкомнатных и низкотемпературных – оксидированный кремний [15, 16]. С обратной

стороны подложки наносится микронагреватель для создания необходимой рабочей температуры сенсора, а на рабочей стороне – встречно-штыревые электроды (рис. 7). Микронагреватель и электроды, как правило, выполнены из стойких к окислению при повышенных температурах благородных металлов, таких как золото [17], платина [15] или палладий [18], которые также выступают в роли катализаторов поверхностных реакций при детектировании газов.

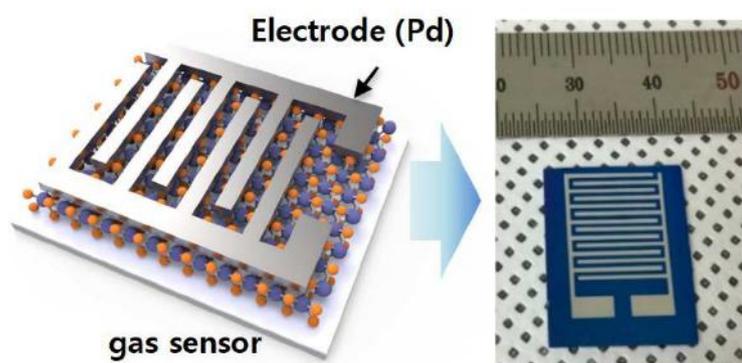


Рис. 7. Принципиальная схема полупроводникового химического газового сенсора [18]

Механизм детектирования различных газов-аналитов (за исключением кислорода) связан с *ионообменной* или *окислительно-восстановительной реакцией (ОВР)* на границе полупроводник/газ. Как правило, детектирование газов осуществляется в воздушной среде, где будут превалировать молекулы кислорода, обладающие высокой реакционной способностью. Рабочие температуры детектирования для полупроводниковых газовых сенсоров, как правило, лежат в диапазоне от $100\text{--}500^\circ\text{C}$ ⁷, в котором находится и температура ионсорбции молекул кислорода на поверхность оксидов металлов. Кислород может быть сорбирован в молекулярной форме (O_2^-), атомной (O^-) или (O^{2-}), поскольку молекулярная форма имеет более низкую энергию активации, то она активна до 150°C , атомная (O^-) – в диапазоне $150\text{--}400^\circ\text{C}$, а ион (O^{2-}) – выше 400°C . Это приводит к образованию электронной конфигурации по типу «ядро-оболочка», где ядро состоит из частиц полупроводника *n*-типа, а

⁷ В настоящее время проявляется тенденция к снижению рабочих температур детектирования вплоть до комнатных [41]

оболочка – из электронно-обедненного слоя⁸ (EDL) того же полупроводника [19]. При адсорбции анионов кислорода в полупроводнике *p*-типа образуется дырочно-накопительный слой⁹ (HAL) вблизи поверхности материала из-за электростатического взаимодействия между разноименно-заряженными частицами, которые также создают электронную конфигурацию «ядро-оболочка». Таким образом, в частице рецепторного материала образуется изолированная область ядра, а вблизи поверхности – полупроводниковая область HAL (рис. 8).

Полупроводниковые оксиды *p*- и *n*-типа демонстрируют значительные различия в механизме детектирования. Сопротивление сенсора полупроводниковых оксидов *n*-типа, главным образом, определяется сопротивлением контактов «ядро-оболочка», образующихся между частиц оксидного полупроводника (рис. 8). Эквивалентная схема газового сенсора полупроводникового оксида *n*-типа может быть объяснена последовательным соединением полупроводникового ядра (R_{core}) и сопротивлением контактов (R_{shell}). Когда газовый сенсор полупроводника *n*-типа открыт к подаче газа (например, CO), кислород ионизируется в ионную форму (O_2^- , O^- , и O^{2-}), которая используется для окисления подаваемого газа, и оставшиеся электроны попадают внутрь полупроводникового ядра, которое уменьшает общее сопротивление сенсора пропорционально концентрации подаваемого газа-аналита. Соответственно, высокие отклики на различные газы-аналиты в полупроводниках *n*-типа, встречающиеся в литературе, объясняются значительными изменениями в хемосопротивлении на межчастичных контактах.

Напротив, проводимость в полупроводниках *p*-типа может быть объяснена конкуренцией между сопротивлением ядра (R_{core}) и узкой области оболочки (R_{shell}) полупроводника *p*-типа. Подробная модель проводимости и диаграмма энергии зон газового сенсора полупроводника *p*-типа хорошо объяснена в работе Барзана [20]. В соответствии с этой моделью, электроны

⁸ От английского термина «Electron depletion layer» (EDL)[19]

⁹ От английского термина «Hole accumulation layer» (HAL)[19]

переходят в материал при помощи реакции окисления между подаваемым газом и анионами кислорода на поверхности полупроводникового оксида, уменьшая концентрацию дырок в слое оболочки, что в свою очередь увеличивает сопротивление сенсора. Тем не менее, если предположить, что частицы полупроводникового оксида больше толщины HAL в два раза, небольшое изменение в концентрации дырок в оболочке из-за электронно-дырочной рекомбинации не приведет к значительным изменениям в сопротивлении на межфазной границе контактов. Можно принять во внимание, что проводимость в полупроводнике p -типа главным образом происходит вдоль полупроводниковой оболочки.

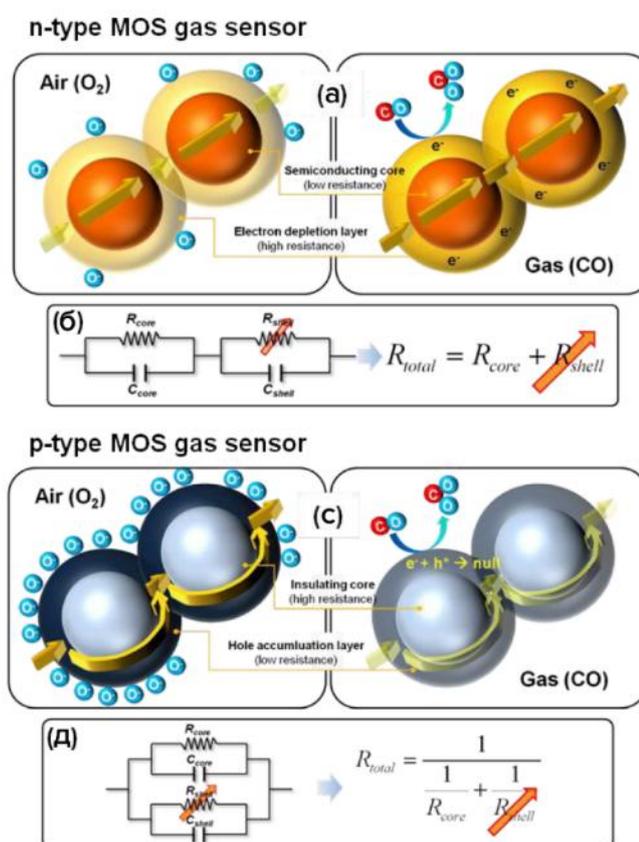


Рис. 8. Схематическое изображение газочувствительных механизмов полупроводников n -типа (а – б) и p -типа (с – д) [21]

Для большинства газов-восстановителей происходит $ОВР$ реакция между молекулой газа-аналита и сорбированными формами кислорода на поверхности полупроводника [22]. Так, для CO происходят следующие процессы:



Для H_2 [23]:



Освобождающийся электрон поступает на верхний энергетический уровень зоны проводимости, тем самым повышая электропроводность оксида металла, позволяя при изменении сопротивления (проводимости) получить отклик на газ.

Для газов-окислителей ситуация будет обратная, эффект – увеличение сопротивления (уменьшение проводимости) материала [22]:



Для органических соединений реакции будут похожи, например, для этанола [24]:



В 90% случаев в резистивных датчиках используются полупроводники *n*-типа [19]. Так как в полупроводнике *p*-типа носителем заряда являются дырки¹⁰, то при воздействии газа-аналита, являющегося донором электронов, на поверхности полупроводника *p*-типа будет происходить *ОВР*, концентрация электронов на поверхности будет возрастать, а концентрация дырок – уменьшаться: сопротивление будет увеличиваться [20].

Hubner в своей статье [25] показал, что «отклик газового сенсора на основе полупроводникового оксида *p*-типа (S_p) равен квадратному корню от отклика газового сенсора на основе полупроводникового оксида *n*-типа (S_n), чья морфология идентична с газового сенсором на основе полупроводникового оксида *p*-типа»:

¹⁰ Дырка - квазичастица, носитель положительного заряда, представляет собой свободную вакансию, которая образовалась в результате перехода электрона, обозначение h^+ .

$$S_p = \sqrt{S_n} \quad (16)$$

Тем самым, материалы на основе полупроводников n -типа для резистивных газовых сенсоров, с точки зрения величины отклика, являются более предпочтительными по сравнению с материалами на основе полупроводников p -типа.

*Механизм детектирования и требования к кислородным датчикам
резистивного типа*

В отличие от всех других газов-аналитов, детектирование кислорода сенсорами резистивного типа происходит по совершенно иному механизму. Необходимым условием возможности использования тех или иных рецепторных материалов является наличие большого количества кислородных вакансий ($V_o^{\bullet\bullet}$) в кристаллической решетке. В большинстве своем в качестве таких материалов используются полупроводники n -типа, где наиболее широко используемыми являются CeO_2 , TiO_2 , $SrTiO_3$ (который может обладать разным типом проводимости при различных парциальных давлениях кислорода [1]) и Nb_2O_5 . Последний гораздо меньше изучен, по сравнению с другими материалами. В таблице 1 приведены носители заряда, типы дефектов и параметры чувствительности полупроводниковых оксидных материалов к кислороду при рабочих температурах 600–800°C.

Таблица 1. Носители заряда, тип дефекта и параметры чувствительности к кислороду полупроводниковых оксидных материалов при рабочих температурах 600–800°C [1]

Полупроводниковый материал	Тип заряда	Тип дефекта	Чувствительность к кислороду (1/m в уравнении (18))	Ссылки
CeO_2	n	$V_o^{\bullet\bullet}$	–5 до –7	[26, 27]
Nb_2O_5	n	$V_o^{\bullet\bullet}$	–4	[28, 29]
$SrTiO_3$	n, p	$V_o^{\bullet\bullet}, V_{Sr}''$	–4 до –6 и 4	[30, 31]
TiO_2	n	$V_o^{\bullet\bullet}, Ti_{Ti}'$	–4 до –6	[32, 33]

При достаточном количестве кислородных вакансий ($V_o^{\bullet\bullet}$) в кристаллической решетке полупроводника при напуске или увеличении концентрации кислорода (парциального давления кислорода) после сорбции

газа на поверхности материала будет протекать равновесная реакция [1, 26–29]:



В инертной среде (аргона, гелия или азота), например, при построении базовой линии, реакция (17) будет протекать в обратном направлении, насыщая дополнительными электронами рецепторный материал. Следствием этого процесса станет увеличение электропроводности (снижение сопротивления) в инертной среде. При напуске или увеличении концентрации кислорода реакция (17) начнет протекать в прямом направлении, сопротивление увеличится, что позволит зафиксировать отклик.

Связь между парциальным давлением кислорода и электрической проводимостью кислородного сенсора (σ) можно описать уравнением [33]:

$$\sigma = A \exp(-E_a/kT) P_{O_2}^m \quad (18)$$

где σ – электрическая проводимость, A – константа, E_a – энергия активации проводимости и m – параметр, определяющий связь обоих типов носителей заряда (e^- и h^+) и дефектов ($V_o^{\bullet\bullet}$) в полупроводнике. Для полупроводника n -типа, содержащего кислородные вакансии ($V_o^{\bullet\bullet}$), константа равновесия реакции (17) соответствует уравнению (19):

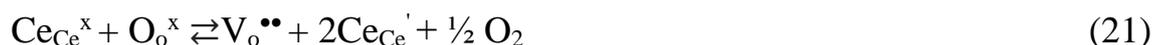
$$K = [V_o^{\bullet\bullet}] n^2 (P_{O_2})^{1/2} \quad (19)$$

где n – концентрация электронов. При балансе зарядов концентрация кислородных вакансий $[V_o^{\bullet\bullet}] = n/2$. То есть:

$$K = (n^3 (P_{O_2})^{1/2}) / 2 \quad (20)$$

Таким образом, концентрация электронов в зоне проводимости $n \sim (P_{O_2})^{1/6}$, то есть $m = -1/6$. Значение $|m|$ является чувствительностью сенсора к кислороду, чем выше это значение, тем выше чувствительность. Значения $|m|$ для полупроводников, чувствительных к кислороду, представлены в таблице (1). Видно, что при температурах 600–800°C значение $|m|$ для всех материалов отличается незначительно и лежит в интервале от 1/4 до 1/7.

Церий, как и титан в оксидах может находиться в различных степенях окисления: +III и +IV. Данная особенность позволяет в структуре CeO_2 и TiO_2 находится катионам металлов в степени окисления +III, особенно при повышенных температурах. Так, дополнительные кислородные вакансии ($\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}$) могут образовываться в следствие восстановления в узлах кристаллической решетки Ce^{4+} до Ce^{3+} [27, 35]:



где $\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\text{x}}$ – нейтральный атом церия в регулярном узле подрешетки церия, $\text{O}_\text{o}^{\text{x}}$ – нейтральный атом кислорода в регулярном узле подрешетки кислорода, а Ce_{Ce}' – отрицательный атом церия в регулярном узле подрешетки церия.

Но в отличии от церия, титан +IV, имеет меньший катионный радиус (0.56 (Ti^{4+}) против 0.97 Å (Ce^{3+}) [36]) и способен смещаться из узловых состояний в межузловые, образуя отдельный тип дефектов – титановые интерколяции (Ti_{int}) [37] (таблица 1). Титановые интерколяции (Ti_{int}), как и кислородные вакансии ($\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}$) могут участвовать в механизме детектирования кислорода. При повышенных температурах возможны реакции образования титана в степени окисления +IV [38], +III [37] и даже +II [39] в межузловых позициях кристаллической решетки (Ti_i), что можно выразить уравнениями:



Таким образом, в бескислородной среде или в среде с низким парциальным давлением кислорода реакции (22)–(24) будут идти в прямом направлении, электропроводность увеличиться (сопротивление уменьшится). При увеличении концентрации кислорода, будет наблюдаться обратная картина и появится возможность зафиксировать отклик.

Концентрацию кислородных вакансий можно увеличить путем введения в кристаллическую решетку металлов с меньшим катионным радиусом и/или с меньшей степенью окисления [40].

В отличие от потенциометрических и амперометрических кислородных газовых сенсоров, полупроводниковые датчики резистивного типа имеют ряд преимуществ:

1) Возможность использовать более низкие рабочие температуры, благодаря тому, что полупроводники имеют электронную проводимость, необходимое значение которой можно достичь гораздо меньшим нагревом (до 450–500°C) [14, 23], в отличие от ионной (более 700°C) [5, 6]. Помимо этого, полупроводниковые материалы, способные к фотолюминесценции можно активировать путем воздействия ультрафиолетового (УФ) излучения [41, 42] и снизить рабочие температуры вплоть до комнатных.

2) Возможность использовать рецепторные слои в виде тонких плёнок, которые, в отличие от толстых плёнок, имеют улучшенные сенсорные характеристики (быстрое время отклика и восстановления, величина отклика) [43, 44].

3) Использование тонких плёнок позволяет значительно миниатюризировать получаемые рецепторные слои, что очень важно в настоящее время. Множество работ посвящено созданию мультиоксидных сенсорных систем [45] (где чип может иметь размер не более 100×100 мкм [46]), способных одновременно детектировать широкую группу газов-аналитов, используя различные математические способы обработки сигнала, например, линейный дискриминантный анализ (Linear Discriminant Analysis, LDA) [47, 48] или метод главных компонент (Principal Component Analysis, PCA) [49].

1.3. Свойства оксидных материалов в системах ZrO_2 – Y_2O_3 , CeO_2 – ZrO_2 и TiO_2 – ZrO_2

В разделе обобщены найденные в литературе свойства как индивидуальных оксидов (ZrO_2 , CeO_2 , TiO_2), так и систем: ZrO_2 – Y_2O_3 , CeO_2 – ZrO_2 , TiO_2 – ZrO_2 .

Система $ZrO_2-Y_2O_3$

Диоксид циркония обладает ярко выраженным полиморфизмом. В природе встречается в виде минерала бадделеита, относящегося к моноклинной сингонии. Индивидуальный диоксид циркония может существовать в трех различных полиморфных модификациях: *моноклинной* (*m*), *тетрагональной* (*t*) и *кубической* (*c*), способных при определенных температурах обратимо превращаться одна в другую по схеме $m \rightleftharpoons t \rightleftharpoons c$ [50]. Структурные параметры различных фаз диоксида циркония представлены в таблице 2.

Таблица 2. Структурные параметры ZrO_2 [51]

Фаза	Крист. система	Простр. группа	Параметры решеток, Å	Объем ячейки, Å ³	Плотность, г/см ³
<i>m</i>	моноклинная	<i>P21/a</i>	<i>a</i> =5.1514 <i>b</i> =5.2098 <i>c</i> =5.3204	141.00	5.81
<i>t</i>	тетрагональная	<i>P4₂/nmc</i>	<i>a</i> =3.5957 <i>c</i> =5.1649	66.84	6.12
<i>c</i>	кубическая	<i>Fm-3m</i>	<i>a</i> =5.076	130.79	6.26

Фазовая диаграмма системы Zr–O представлена на рис. 9. Температуры полиморфных превращений могут лежать в широком интервале, так *m*– ZrO_2 переходит в *t*– ZrO_2 в интервале температур 800–1200°C, *t*– ZrO_2 в *c*– ZrO_2 при 2258–2350°C (по данным Рутмана и соавторов [50]).

Диоксид циркония является одним из самых тугоплавких оксидов с температурой плавления 2690°C [50]. Однако, наличие обратимого полиморфизма делает его малоприменимым для прикладных задач, особенно, при повышенных температурах, поэтому высокотемпературную модификацию ZrO_2 стабилизируют путем введения добавок – структурно близких к нему оксидов с образованием твердых растворов, желательно, с кристаллической решеткой типа флюорита. Руфф и Эберт в 1929 г

сформулировали условия образования кубических твердых растворов диоксида циркония с различными оксидами [52, 53]:

1. Ионный радиус катиона допанта должен быть близок к ионному радиусу циркония.
2. Допант должен иметь преимущественно кубическую кристаллическую решетку.

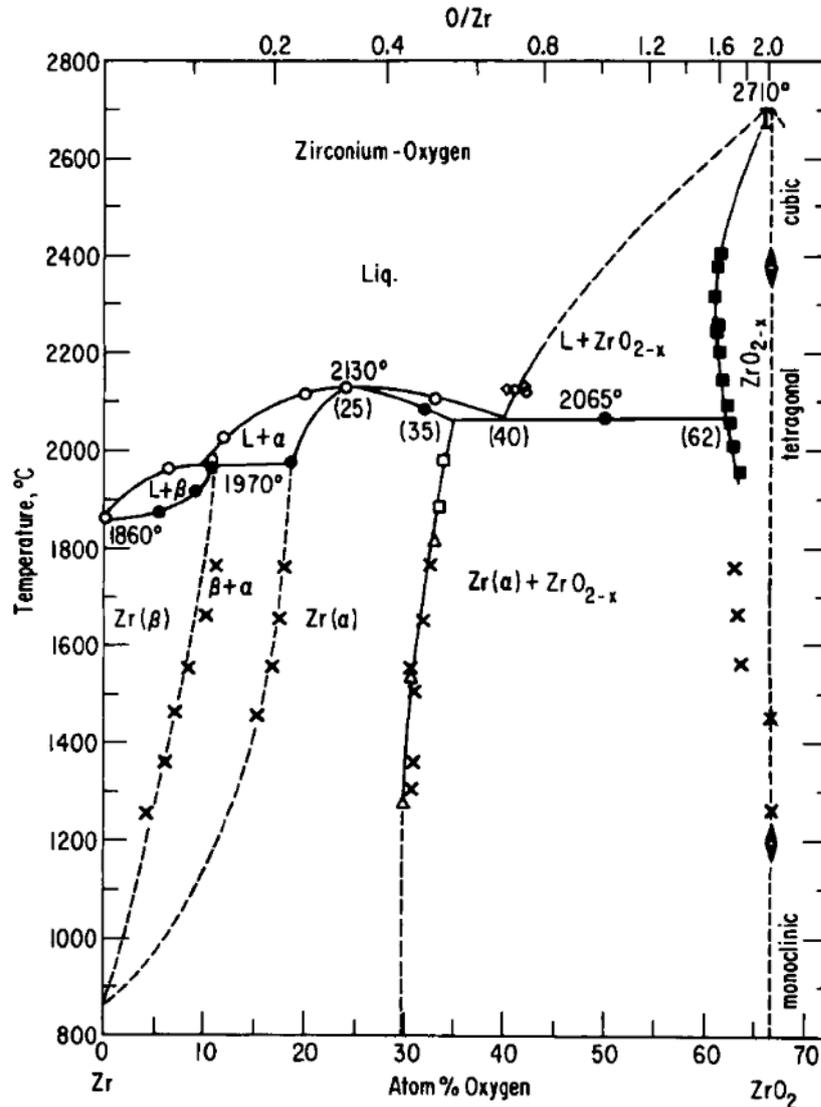


Рис. 9. Высокотемпературная фазовая диаграмма системы Zr – O [54]

Для кристаллизации диоксида циркония в флюоритной форме необходимо увеличение размеров кислородных позиции, которое может быть достигнуто либо увеличением катионного радиуса путем замещения Zr^{4+} ($r=0.84 \text{ \AA}$) ионами большего радиуса (технологически важные Se^{4+} и Th^{4+} , где

$r=0.97$ и 1.06 \AA [36], соответственно), либо созданием вакансий в кислородной подрешетке путем замещения Zr^{4+} ионами меньшей степени окисления (Y^{3+} и Ca^{2+}). На практике наиболее устойчивыми оказываются твердые растворы, в которых размер примесного катиона на 10–20% больше катиона циркония, а заряд меньше (технологически важные Y^{3+} , Yb^{3+} , где $r=1.015$ и 0.98 \AA [36], соответственно) [50].

Система $ZrO_2-Y_2O_3$ имеет чрезвычайно большое значение в технологическом плане в связи с тем, что твердые растворы $ZrO_2-Y_2O_3$ со структурой флюорита обладают наибольшей стабильностью свойств в области низких и высоких температур. На рис. 10 представлена фазовая диаграмма системы $ZrO_2-Y_2O_3$.

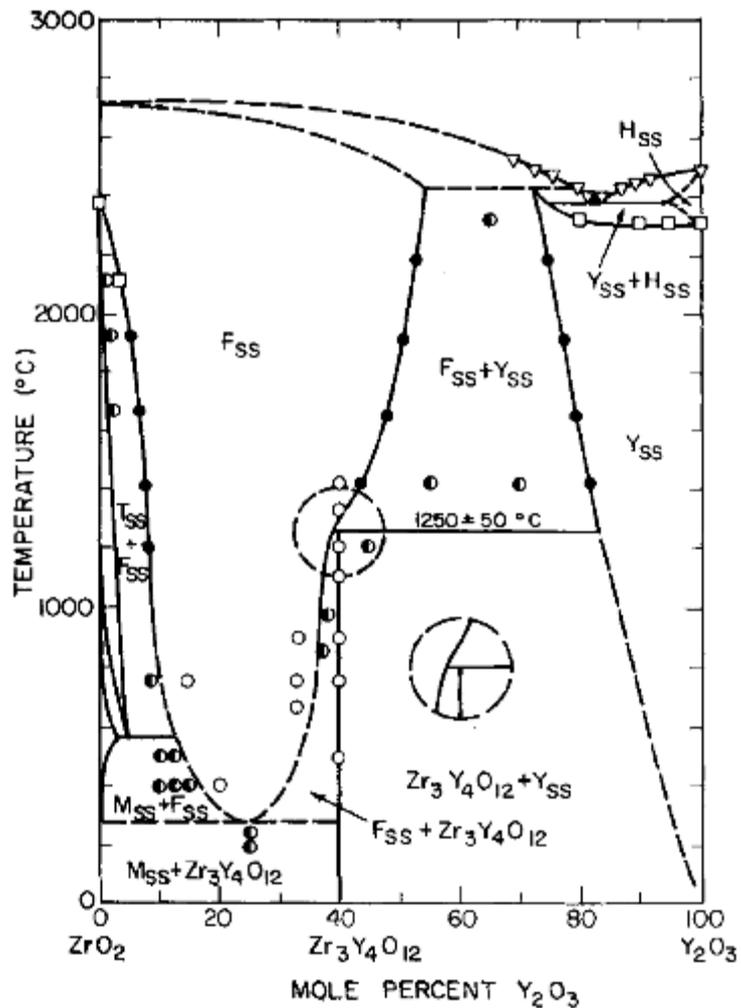


Рис. 10. Фазовая диаграмма системы $ZrO_2 - Y_2O_3$ [55]

При допировании даже небольшим количеством Y_2O_3 происходит стабилизация кристаллической решетки диоксида циркония. Существуют широкая область гомогенности твердых растворов со структурой флюорита, для тетрагональной фазы она значительно уже [55]. При содержании Y_2O_3 до 40–50 мол.% также могут образовываться различные многофазные системы (рис. 10), например, $m-ZrO_2$ (на фазовой диаграмме рис. 10 обозначен M_{ss}) + $c-ZrO_2$ (F_{ss}), $t-ZrO_2$ (T_{ss}) + F_{ss} , F_{ss} + $Zr_3Y_4O_{12}$, M_{ss} + $Zr_3Y_4O_{12}$. При большом содержании Y_2O_3 (более 40–50 мол.%) образуются двухфазные системы с кубическим Y_2O_3 (Y_{ss}).

При замещении Zr^{4+} катионами Y^{3+} образуется одна вакансия на каждые два замещенных иона, что приводит к увеличению их концентрации в кристаллической решетке. Литературные данные описывают различные метастабильные состояния ZrO_2 . Диоксида циркония может находиться в *трех метастабильных состояниях* тетрагональной фазы, которые относятся к пространственной группе $P4_2/nmc$: t (для индивидуального диоксида циркония), t' (для незначительно допированного) и t'' (при большом содержании допанта). Границы их существования являются дискуссионным вопросом и зависят от условий синтеза и термической предыстории. Пионерские работы Yashima и соавторов относят границу существования фазы t' к 5–7,5 мол.% Y_2O_3 , а t'' к 9–11 мол.% Y_2O_3 и более. Фаза t'' , по утверждениям Yashima [56, 57], практически идентична кубической фазе ZrO_2 , характеризующаяся несколько смещенными анионами O^{2-} в кристаллической решетке (рис. 11). Полный переход в кубическую структуру происходит при содержании Y_2O_3 более 15 мол.%. Возможно существование *ромбоэдрической фазы* $Zr_3Y_4O_{12}$ (r), которая относится к пространственной группе $R-3$ [58] и формируется при содержании оксида иттрия более 25–33 мол.% [51, 59, 60]. Структурные параметры различных фаз в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ представлены в таблице 3. Из этих данных видно, что параметры a и b фазы $t-ZrO_2$ (таблица 2), значительно отличаются от t' и t'' (таблица 3), в которых параметр a близок

по своему значению к c (c/a чуть больше 1), что говорит о перестройке тетрагональной в кубическую решетку.

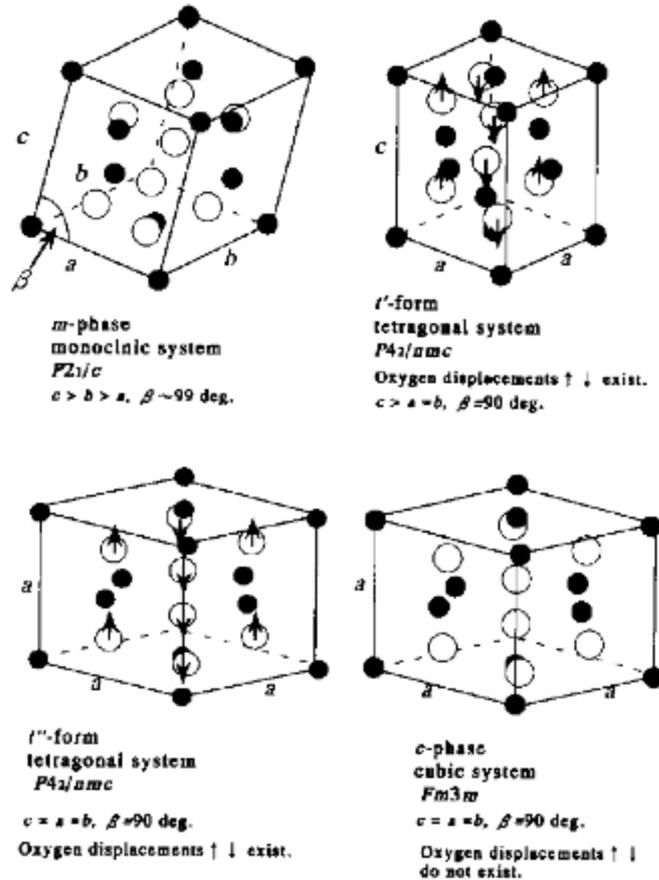


Рис. 11. Схематическое представление кристаллических структур моноклинной (m), тетрагональной (t' и t'') и кубических фаз (c) ZrO_2 - Y_2O_3 [57]

Существуют работы, где с использованием теоретических расчетов *плотностей колебательных состояний* (vibrational density-of-states, νDOS), используя *теорию функционала плотности* (density-functional theory, DFT) рассчитаны возможные формы существования более сложных по стехиометрии оксидов: $Zr_4Y_2O_{11}$, $Zr_5Y_2O_{13}$, $Zr_6Y_2O_{15}$ [59]. Экспериментально данные оксиды не получены.

Диоксид циркония, стабилизированный иттрием, обладает уникальными электрическими свойствами. В связи с тем, что размер катиона циркония (Zr^{4+}) очень маленький для флюоритной решетки, ZrO_2 и YSZ обладают *высокой ионной проводимостью*, характеризующейся числом переноса ионов кислорода, близким к единице [50].

Таблица 3. Структурные параметры различных фаз системы ZrO_2 – Y_2O_3 [60–62]

Фаза	Крист. система	Простр. группа	Параметры решеток, Å	Объем ячейки, Å ³	Плотность, г/см ³
t'	метастабильная тетрагональная	$P4_2/nmc$	$a=5.1058(1)$ – $5.1354(7)$ $c=5.1641(2)$ – $5.1398(9)$	$134.62(1)$ – $135.54(8)$	6.008 – 6.077
t''	метастабильная тетрагональная	$P4_2/nmc$	$a=5.1388(4)$ – $5.1436(3)$ $c=5.1380(2)$ – $5.1444(8)$	$135.68(3)$ – $136.10(5)$	5.945 – 5.990
c	кубическая	$Fm\bar{3}m$	$a=5.1441(1)$ – $5.1473(1)$	$136.12(1)$ – $136.37(1)$	5.890 – 5.908
r	ромбоэдрическая	$R\bar{3}$	$a=9.7345(5)$ $c=9.1092(6)$	$747.55(5)$	5.473

Достижение необходимой ионной проводимости происходит при достаточно высоких температурах (более 600–800°C), что является одной из главных проблем в современной энергетике, где YSZ используется в качестве твердого электролита. Высокая ионная проводимость в YSZ возможна благодаря наличию в кристаллической решетке кислородных вакансий ($V_o^{\bullet\bullet}$), которые образуются при замещении Zr^{4+} на Y^{3+} , в результате появляется избыток отрицательных зарядов, который компенсируется возникновением $V_o^{\bullet\bullet}$, в соответствии с уравнением:



Тем не менее, помимо ионной проводимости в YSZ существует и электронно-дырочная, которая вносит свой вклад в общую электропроводность. Для датчиков, использующих твердый электролит YSZ, повышение электронной составляющей будет вносить ошибку измерений из-за уменьшения среднего числа переноса ионов. Но данную особенность можно использовать, если делать акцент на электронной составляющей, которая будет превалировать при уменьшении температуры [50].

Система CeO_2-ZrO_2

Церий имеет две стабильные степени окисления +III и +IV и может образовывать помимо диоксида церия (IV) (CeO_2) также и оксид церия (III) (Ce_2O_3). На рис.12 представлены фазовые диаграммы системы Ce – O, видно, что оксиды церия имеют высокую нестехиометрию по кислороду и могут образовывать более сложные нестехиометрические оксиды: Ce_3O_5 , Ce_7O_{12} , Ce_9O_{16} , $Ce_{19}O_{34}$, $Ce_{40}O_{72}$ [63] и другие [64]. Структурные параметры Ce_2O_3 , CeO_2 , а также некоторых оксидов с более сложной стехиометрией по составу представлены в таблице 4.

Таблица 4. Структурные параметры некоторых оксидов церия [63, 64]

Оксид	Отношение O/Ce	Простр. группа	Крист. система	Параметры решетки, Å; °
Ce_2O_{3-x}	$(3-x)/2$	$P32/m1$ или $la3$	тригональная или псевдокубическая	$a=3.891(1)$ или $a=3.8905$ $c=6.059(1)$ или $c=6.0589$
$Ce_3O_{5\pm x}$	$(5\pm x)/3$	$la3$	псевдокубическая	$a=11.11(2)$
Ce_7O_{12}	1.714	$R3$	псевдокубическая	$a=6.785(1)$ $\alpha=99.42$
$Ce_{19}O_{34}$	1.790	$P1$	псевдотриклинная	$a=6.627$ $b=11.478$ $c=10.123$ $\alpha=100.9$ $\beta=90.0$ $\gamma=95.5$
$Ce_{11}O_{20}$	1.818	$P1$	псевдотриклинная или псевдокубическая	$a=6.757(3)$ или $a=5.5023$ $b=10.260(5)$ $c=6.732(3)$ $\alpha=90.04$ или $\alpha=89.762$ $\beta=99.80$ $\gamma=96.22$
CeO_{2-x}	$2-x$	$Fm3m$	кубическая	$a=5.4112(10)$

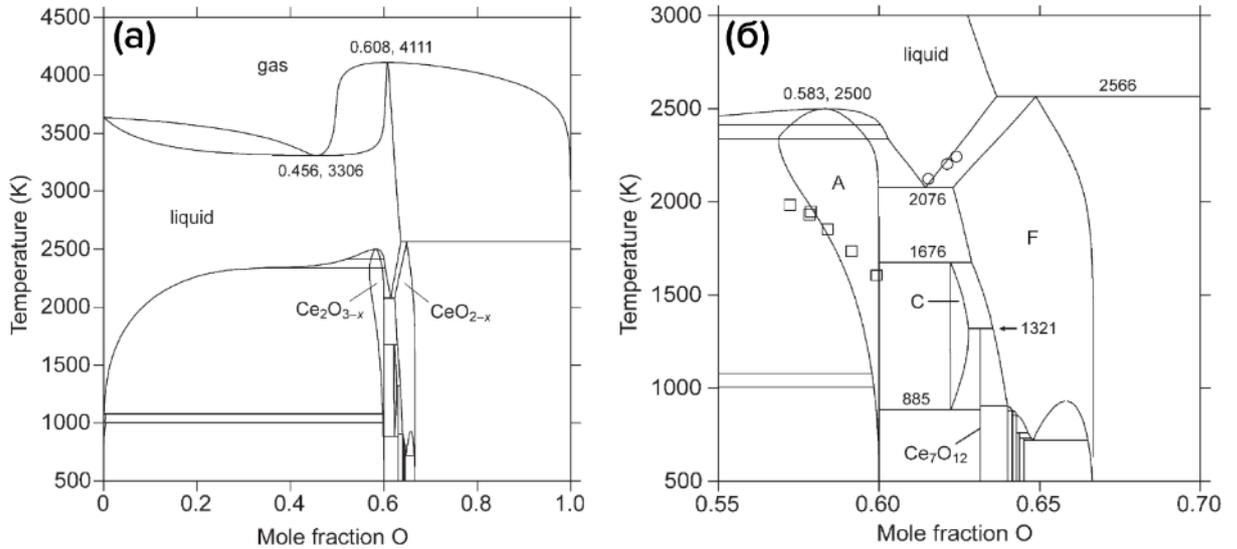


Рис. 12. Фазовые диаграммы системы Ce – O: с мольной долей кислорода 0–1 (а), с мольной долей кислорода 0.55–0.70 (б) [63]

Диоксид церия является полупроводником *n*-типа с шириной запрещённой зоны от 3.02 до 3.62 эВ в зависимости от микроструктуры получаемых продуктов [65], плотностью 7.22 г/см³ [66] и высокой температурой плавления (2480°C [63]). CeO₂ имеет *кубическую кристаллическую решетку* (рис. 13), структурные параметры которой приведены в таблице 4.

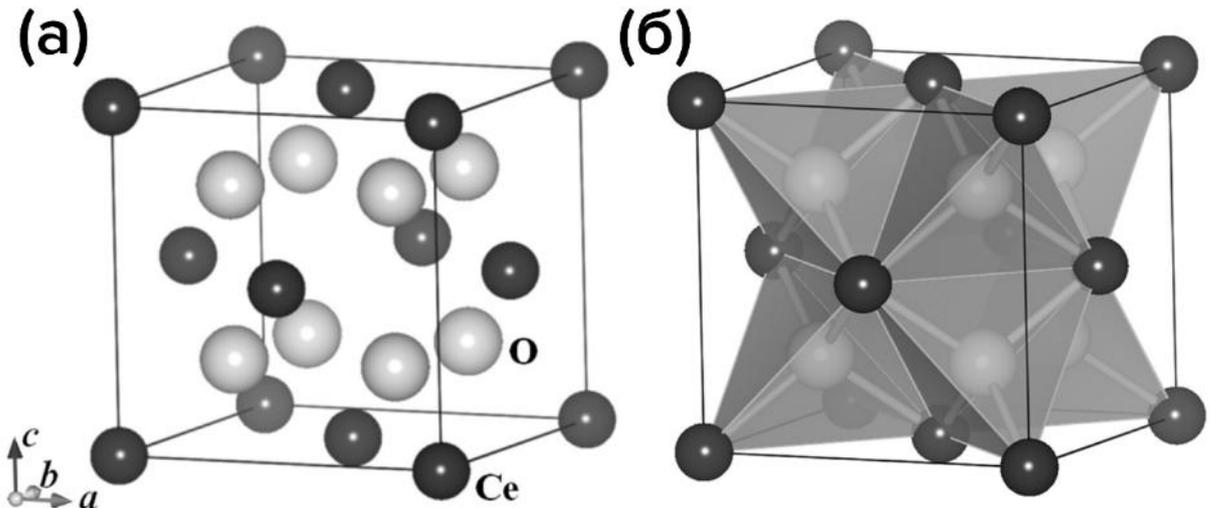


Рис. 13. Кристаллическая структура типа флюорита CeO₂ (а), кристаллическая структура CeO₂ с тетраэдрами OSe₄ (б) [67]

При низких температурах (25–500°C) в CeO_2 превалирует электронная проводимость, а при высоких (более 600°C) – ионная, где в качестве носителей заряда могут выступать ионы кислорода и водорода, причем водородная проводимость намного выше: 1.11×10^{-3} против 4.08×10^{-5} См/см при 600°C. При низких парциальных давлениях кислорода и высоких температурах (P_{O_2} менее $\sim 10^{-15}$ атм. и 800°C) будет наблюдаться *смешанная ионная электронная проводимость* (mixed ionic electronic conductivity, MIEC) [66]. Подобно стабилизированному диоксиду циркония, CeO_2 обладает высокой кислородной проводимостью благодаря наличию кислородных вакансий ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$), которые образуются в следствие протекания равновесной реакции (17) в обратном направлении. Дополнительно кислородные вакансии могут образовываться при восстановлении Ce^{4+} до Ce^{3+} в узле кристаллической решётки при протекании реакции (21).

Одной из широко используемых добавок к диоксиду церия является диоксид циркония. На рис. 14 представлены фазовые диаграммы системы $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$: (а) – экспериментальная, (б) – метастабильная. Как видно из рис. 13 (а), при повышенных температурах при содержании ZrO_2 от 0 до 100% находится широкая область гомогенности твердого раствора со структурой флюорита, а при содержании ZrO_2 от 80 до 100% при более низких температурах может образовываться твердый раствор тетрагональной модификации. Также могут образовываться многофазные композиты состоящие из *c* и *m* фазы, а при более высоких температура из *c* и *t* [67].

Подобно системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, оксиды $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ могут находиться в различных метастабильных модификациях. Yashima в своих пионерских работах разделил тетрагональную структуру на *t*, *t'*, *t''* фазы, в которых отношение параметров ячейки $c/a = 1.02, 1.001\text{--}1.02$ и 1 , соответственно. *t* является стабильной, а *t'* и *t''* метастабильными, все эти фазы относятся к пространственной группе $P4_2/nmc$ [56, 67, 68]. На рис. 14 (б) представлена фазовая диаграмма метастабильных состояний системы $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$, где видны

широкие области гомогенности твердых растворов c , t , t' , t'' и m' . Kashimoto [69, 70] были обнаружены дополнительно две метастабильные фазы k и t^* со структурой пирохлора $CeZrO_4$ (пространственная группа $P2_13$, параметр $a=10.5270(1)$), которая может при последующем контролируемом окислении перейти в другую форму пирохлора $Ce_2Zr_2O_{7+y}$ (пространственная группа $Fd3m$) [71].

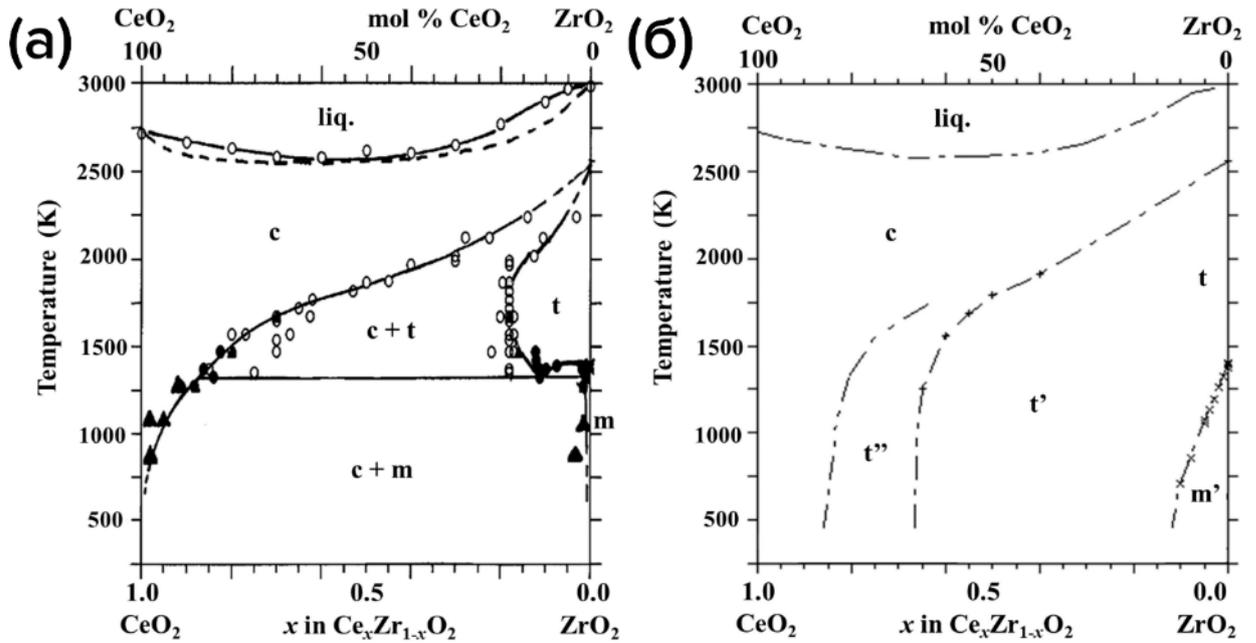


Рис. 14. Экспериментальная фазовая диаграмма системы CeO_2-ZrO_2 (а) и метастабильная фазовая диаграмма системы CeO_2-ZrO_2 (б) [67]

При замещении в кристаллической решетке катиона Ce^{4+} на Zr^{4+} , который имеет меньший катионный радиус, будут образовываться дополнительные кислородные вакансии ($V_o^{\bullet\bullet}$) в соответствии с уравнением:



А при больших содержаниях CeO_2 [72]:



Авторы [72] утверждают, что возможно образование ассоциатов $(Ce_{Zr}^{\prime} V_o^{\bullet\bullet})^{\bullet}$. Данные структурные изменения напрямую влияют на функциональные свойства получаемых материалов, например, на их электропроводность или чувствительность к кислороду.

Наиболее привлекательной с технологической точки зрения являются наноматериалы твердых растворов $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ с кубической решёткой флюорита. Химическая стабильность, высокая температура плавления, наличие кислородных вакансий ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$), уникальных электрофизических свойств делают материалы со структурой флюорита востребованными во многих областях науки и техники, в частности, в химической газовой сенсорике.

Система $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$

Титан может образовывать оксиды со степенью окисления +II (TiO), +III (Ti_2O_3) и +IV (TiO_2), которые имеют достаточно широкие области гомогенности. Как и оксиды церия, оксиды титана обладают сильной нестехиометрией по кислороду, как это видно из фазовых диаграмм, представленных на рис. 15.

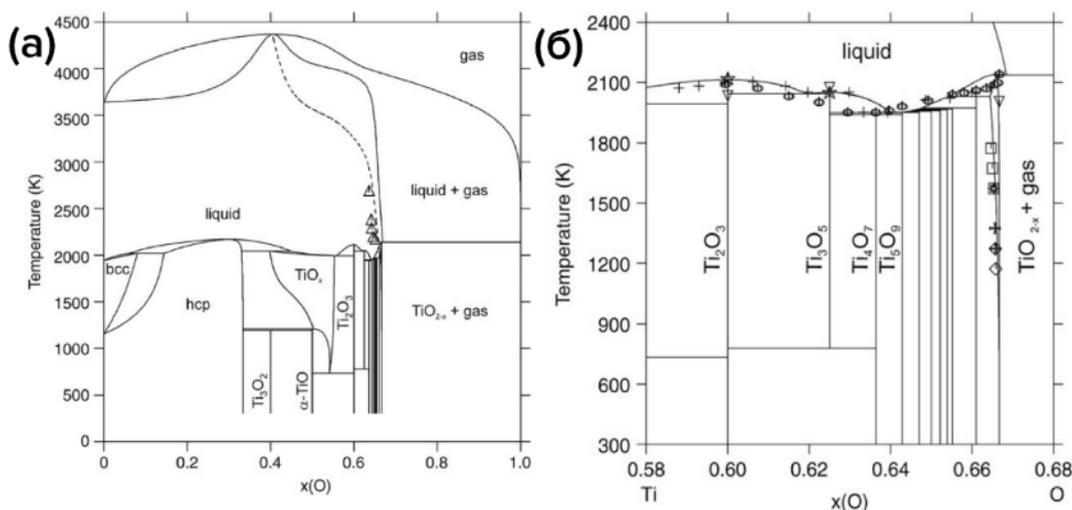


Рис. 15. Фазовые диаграмма системы Ti – O при содержании кислорода: от 0 до 100% (а); от 58 до 68% (б) [73]

Могут образовываться оксиды: $\text{Ti}_{20}\text{O}_{39}$, $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$, Ti_9O_{17} , Ti_8O_{15} , Ti_7O_{13} , Ti_6O_{11} , Ti_5O_9 , Ti_4O_7 , Ti_3O_5 , Ti_3O_2 [73], два последних имеют самые широкие области гомогенности, лежащие в интервале от 60 до 62.5 и от 33 до 40% O, соответственно [74]. Нестехиометрические оксиды начинают образовываться, начиная с 25 ат.% кислорода (Ti_3O), и заканчиваются при содержании 65.7% O ($\text{Ti}_{20}\text{O}_{39}$), при 66.7% O образуются стабильный диоксид титана. Структурные

параметры некоторых нестехиометрических оксидов, а также TiO и Ti₂O₃ представлены в таблице 6.

Таблица 6. Структурные параметры некоторых оксидов титана [73, 74]

Формула оксида	Содержание O, ат.%	Крист. система	Простр. группа	Параметры решетки, Å; °
Ti ₃ O	25	Триг.	<i>P31c</i>	$a=5.1411; c=9.5334$
Ti ₂ O	33.3	Триг.	<i>P3m1</i>	$a=2.9593; c=4.8454$
Ti ₃ O ₂	40.0	Гекс.	<i>P6/mmm</i>	$a=4.9915; c=2.8794$
α-TiO	50.0	Мон.	<i>A2/m</i>	$a=5.855; b=9.340; c=4.142; \beta=107.53$
γ-TiO	50	Куб.	<i>Fm3m</i>	$a=4.1766$
α-Ti ₂ O ₃	60.0	Триг.	<i>R3c</i>	$a=5.431; \alpha=56.58$
α-Ti ₃ O ₅	62.5	Мон.	<i>C2/m</i>	$a=9.757; b=3.802; c=9.452; \beta=93.11$
α-Ti ₄ O ₇	63.6	Трикл.	<i>P1</i>	$a=5.591; b=7.121; c=12.487; \alpha=95.00; \beta=98.33; \gamma=108.88$
β-Ti ₅ O ₉	64.3	Трикл.	<i>P1</i>	$a=5.569; b=7.120; c=8.865; \alpha=97.55; \beta=112.34; \gamma=108.50$
γ-Ti ₆ O ₁₁	64.7	Трикл.	<i>P1</i>	$a=5.591; b=7.121; c=12.487; \alpha=95.00; \beta=98.33; \gamma=108.88$
β-Ti ₇ O ₁₃	65.0	Трикл.	<i>P1</i>	$a=5.54; b=7.13; c=15.36; \alpha=98.9; \beta=125.5; \gamma=108.5$
β-Ti ₈ O ₁₅	65.2	Трикл.	<i>P1</i>	$a=5.57; b=7.10; c=37.46; \alpha=97.2; \beta=128.8; \gamma=109.6$
β-Ti ₉ O ₁₇	65.4	Трикл.	<i>P1</i>	$a=5.5272; b=7.1413; c=22.2788; \alpha=99.26; \beta=130.34; \gamma=108.50$
Ti ₂₀ O ₃₉	65.7	Трикл.	<i>P1</i>	$a=7.1382; b=8.7866; c=20.4374; \alpha=82.83; \beta=83.52; \gamma=73.79$

Диоксид титана может находиться в трех полиморфных модификациях: в низкотемпературных (анатазе и бруките) и высокотемпературной – рутиле, чьи структуры представлены на рис. 16. Наиболее термодинамически стабильной фазой является рутил, анатаз и брукит – метастабильные, которые переходят в рутил при температурах выше 400°C. Все три модификации являются полупроводниками *n*-типа, с шириной запрещенной зоны 3.3, 3.7 и

3.5 эВ, соответственно для рутила, анатаза и брукита [75], но при получении продуктов в наноразмерном состоянии ширина запрещенной зоны может быть уменьшена, например, до 3.0, 3.4 и 3.3 эВ [76], соответственно.

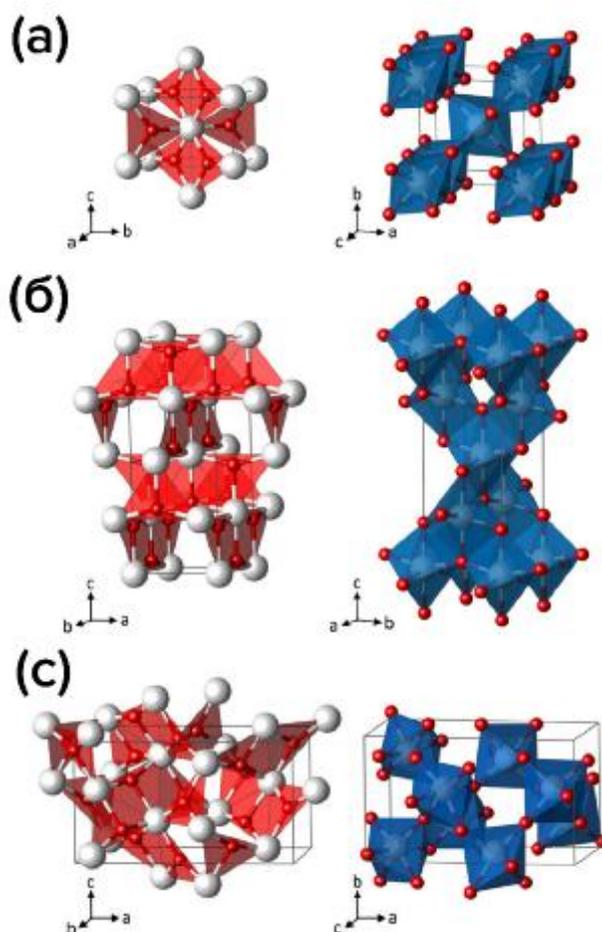


Рис. 16. Планарные Ti_3O блоки (слева) и TiO_6 полиэдры (справа) различных фаз TiO_2 : рутила (а), анатаза (б), брукита (с) [76]

В отличие от ZrO_2 и CeO_2 , TiO_2 является менее тугоплавким оксидом с температурой плавления $1867^\circ C$ [73]. Кристаллические решетки анатаза и рутила относятся к *тетрагональной* сингонии с пространственными группами $I4_1/amd$ и $P4_2/mnm$, соответственно, а брукит к *ромбической* сингонии с пространственной группой $Pbca$ [76]. Плотность и параметры кристаллических решеток анатаза, брукита и рутила представлены в таблице 7.

Из всех полиморфных модификаций диоксида титана наиболее привлекательной для большинства прикладных задач является анатаз. Диоксид титана обладает высокой фотоактивностью и под воздействием

ультрафиолетового излучения с длинами волн с энергией больше ширины запрещенной зоны (т.е. менее 415 нм (~3.0 эВ) [77]) генерирует электронно-дырочные пары, которые будут увеличивать общую проводимость материала, что можно выразить уравнением [77, 78]:



Таблица 7. Структурные параметры диоксида титана [75, 76, 79]

	Анализ	Брукит	Рутил
Кристаллическая система	Тетрагональная	Орторомбическая	Тетрагональная
Простр. группа	<i>I4₁/amd</i>	<i>Pbca</i>	<i>P4₂/mnm</i>
Параметры кристаллической решетки, Å	<i>a</i> =3.785 <i>c</i> =9.514	<i>a</i> =9.184 <i>b</i> =5.454 <i>c</i> =5.145	<i>a</i> =4.595 <i>c</i> =2.958
Объем элементарной ячейки, Å³	136.29	257.77	62.47
Плотность, г/см³	3.894	4.100	4.250

Как и диоксид церия, диоксид титана содержит в своей кристаллической структуре большое количество кислородных вакансий ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$), которые могут образовываться в соответствии с равновесной реакцией (17), протекающей в обратном направлении. Катионы титана могут также смещаться в межузловые состояния, образуя дополнительные дефекты – титановые интерколяции в соответствии с уравнениями (22)–(24), что более подробно обсуждалось в предыдущем разделе. Дефектная структура TiO_2 , его полупроводниковые и оптические свойства делают данный материал одним из самых популярных в различных областях науки и техники, в том числе в химической газовой сенсорике.

Система $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ является хорошо изученной, активно изучались Шевченко и Лопато, в частности, в работе [80]. Фазовая диаграмма системы $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ представлена на рис. 17.

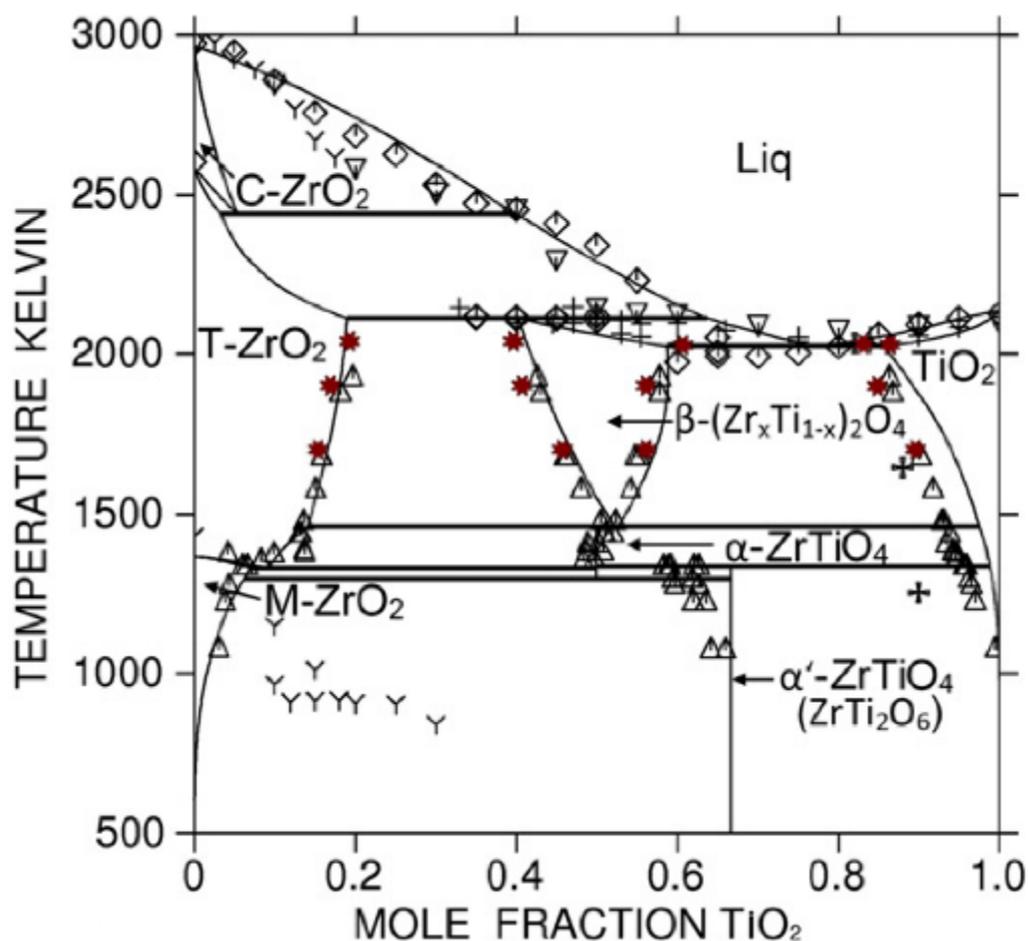


Рис. 17. Фазовая диаграмма системы TiO₂-ZrO₂ [81]

Как можно видеть при низких температурах существуют широкие области гомогенности растворов *m*-ZrO₂ (при содержании TiO₂ от 0 до ~ 60%) и TiO₂ (при содержании TiO₂ от ~ 70 до 100%) [80, 81]. При высоких температурах (>1400°C) диоксид циркония стабилизируется в *t* и *c* фазы, возможны образования твердых растворов. При содержании TiO₂ от 42 до 66% наблюдается область гомогенности существования *ширланкита* – *титаната циркония* (ZrTiO₄) (ромбическая сингония, пространственная группа *Pbcn*, параметры решетки: $a=4.8176$, $b=5.4625$, $c=5.0417$, при соотношении Zr:Ti 1:1 [82, 83]), который, в отличие от диоксида титана, является изолятором и широко применяется, как компонент резонаторов.

С практической точки в контексте настоящей диссертации наибольший интерес привлекают твердые растворы TiO₂-ZrO₂ со структурой анатаза

(содержание TiO_2 от 100 до 80%), которые обладают свойствами полупроводника n -типа и могут использоваться в качестве сенсора на кислород.

1.4. Газочувствительные свойства

В данном разделе рассмотрены газочувствительные свойства материалов, которые являются объектом исследования в данной диссертации: индивидуальных оксидов CeO_2 и TiO_2 (ZrO_2 в индивидуальном состоянии используется крайне редко из-за наличия полиморфизма при повышенных температурах), а также двойных систем $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ и $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$. Для YSZ представлены литературные данные по самым распространенным химическим газовым сенсорам, в которых используется данный материал – потенциометрическим и амперометрическим, а также в импедансных. Для индивидуальных CeO_2 и TiO_2 и их сложных оксидов с ZrO_2 будут рассмотрены только хеморезистивные газовые сенсоры на кислород и другие газы-аналиты.

Система $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$

Наиболее часто и успешно YSZ применяется в газовых сенсорах на основе твердых электролитов (потенциометрические и амперометрические газовые сенсоры), а также в импедансометрических газовых сенсорах для детектирования как кислорода [4, 5, 10, 12], так и широкой группы других газов-аналитов [6–9, 11].

Принцип работы потенциометрических и амперометрических газовых сенсоров заключается в использовании ионной проводимости (которая является доминирующей) твердого электролита, благодаря которой может происходить диффузия и миграция ионов по дефектам в кристаллической решетке. В таких сенсорах вклад в общую проводимость электронной составляющей (электроны или дырки) необычайно мал (обычно меньше 1%) [6]. Другой важной частью этого типа сенсоров является

электроды, которые могут наноситься как на разные стороны (классический вариант) или на одну поверхность (планарный тип) электролита. Чаще всего в качестве электродов используются благородные металлы (Pt, Pd или Au) [84–86], также самые разные полупроводниковые материалы, например, TiO_2 , SnO_2 , WO_3 [84, 87]. Для электродов существуют несколько требований: они должны обладать каталитической активностью, высокой электронной проводимостью и пористостью, а также быть стойкими к окислению при повышенных температурах [87].

При детектировании газов-аналитов электроды могут обладать различными функциями и быть изготовлены из разных материалов. Электрод (*противоэлектрод*, counter electrode, *CE*) из благородных металлов служит источниками электронов для ионизации кислорода из газовой среды для его дальнейшей диффузии через объем электролита. На другом электроде (*чувствительный электрод*, sensitive electrode, *SE*) происходит ОВР между ионами кислорода и газом-аналитом, поэтому *SE* часто изготовлен из полупроводниковых материалов. Выходным измеряемым сигналом между электродами в газовых сенсорах на основе твердых электролитов является напряжение (для потенциометрических газовых сенсоров) или сила тока (для амперометрических). Потенциометрические и амперометрические газовые сенсоры достаточно чувствительны к кислороду, что позволяют его детектировать в широком интервале концентрации от 0 до 100% [1]. При правильном подборе материалов, морфологии и пористости *SE* и *CE* можно добиться селективности к тому или иному газу-аналиту, как это хорошо видно из рис. 18.

При использовании в качестве чувствительного электрода NiO или WO_3 удается добиться чувствительности к NO_x (20–1000 ppm) при рабочих температурах 450°C и выше, при использовании Nb_2O_5 или Zn_2SnO_4 появляется чувствительность к CO (10–1000 ppm) при 450°C и выше, при использовании оксида индия-олова (indium tin oxide, *ITO*) – к H_2 (более 1%) при 535°C, при использовании MoO_2 – к NH_3 (10–100 ppm) при 500°C [87], а

если использовать в качестве *SE* платину, покрытую золотом, то появляется чувствительность к низким концентрациям (1–10 ppm) *летучих органических соединений* (volatile organic compounds, *VOCs*): этанолу, бензолу, толуолу и другим при рабочей температуре 500°C [8].

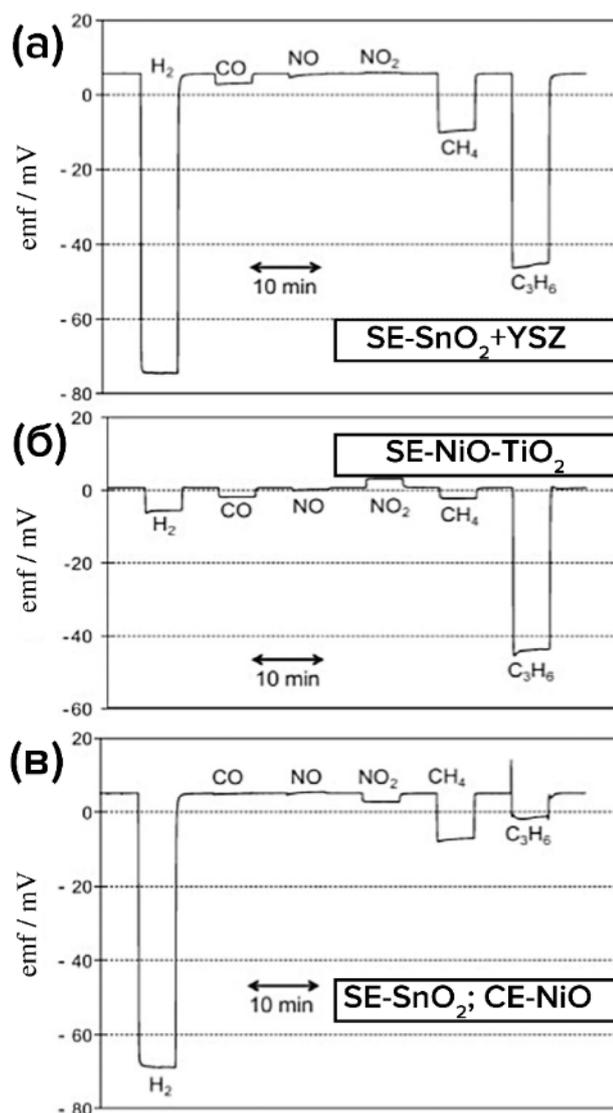


Рис. 18. Селективность к определенным газам-аналитам при 600°C с использованием в качестве SE и CE: SnO₂ + YSZ и Pt (а); NiO-TiO₂ и Pt (б); SnO₂ + YSZ и NiO-TiO₂ (в) [87]

В силу того, что электронная составляющая общей проводимости в YSZ крайне мала, то данный материал не используется для детектирования газов в классических хеморезистивных газовых сенсорах, где отклик удается зафиксировать путем измерения сопротивления встречно-штыревых электродов, между которыми нанесен рецепторный слой.

Отклик также можно получать путём измерения полного сопротивления – электрического импеданса, такие сенсоры выделяют в отдельный тип, которые называются *импедансными сенсорами*, в которых YSZ достаточно широко применяется в качестве твердого электролита. По своей конструкции импедансные сенсоры напоминают потенциометрические и амперометрические с тем отличием, что измеряемым сигналом является не напряжение или сила тока между электродами, а электрический импеданс. При измерении импеданса можно детектировать кислород при температурах выше 600°C [6], а также многие другие газы-аналиты [6, 88, 89].

При правильном подборе *SE* можно добиться селективности и чувствительности к различным газам, например, если использовать $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$, то можно детектировать 100 ppm пропилена при рабочих температурах 435°C и выше [89], при использовании In_2O_3 появляется чувствительность к H_2 при температуре 900°C, при ZnO – к метану, а с SnO_2 или Ga_2O_3 – к CO [88]. Но наиболее успешно данный тип сенсоров используется для детектирования NO_x , значительная часть прекрасных обзоров [6] и [88] посвящена данной проблематике. Авторы используют в качестве *SE* самые различные материалы для детектирования NO_x : LaFeO_3 (100 ppm NO_x при 400°C), ZnCr_2O_4 (50 ppm NO_x при 600°C), NiO (менее 1 ppm NO_x при 500°C), Au (100 ppm NO_x при 650°C) и многие другие [88]. Как правило, изменение спектра импеданса при детектировании NO_x при сравнении с базовой линией происходит при достаточно низких частотах (обычно, менее 100 Гц).

Главными недостатками потенциометрических, амперометрических и импедансных сенсоров на основе YSZ являются высокие рабочие температуры (часто выше 600°C [4, 5, 11, 12, 90]) вследствие того, что необходимая ионная проводимость YSZ достигается при данных температурах; сложность их миниатюризации, что является одним из главных трендов в последнее время в данной отрасли [45, 47–49]. В данном контексте классические хеморезистивные газовые сенсоры выглядят предпочтительней.

Система CeO₂–ZrO₂

Электрические свойства полупроводника *n*-типа и наличие кислородных вакансий ($V_{O^{\bullet\bullet}}$) в кристаллической решетке CeO₂ позволяют детектировать кислород вследствие протекания равновесной реакции (17). Сильная нестехиометрия по кислороду (о чем более подробно говорилось в предыдущей главе) позволяет катионам церия в кристаллической структуре флюорита находиться в степенях окисления +IV и +III. Ce³⁺ может занимать позицию Ce⁴⁺, в результате чего произойдет образование [27] дополнительных кислородных вакансий ($V_{O^{\bullet\bullet}}$) в соответствии с равновесной реакцией (21).

В индивидуальном виде диоксид церия используется как в толсто пленочном (паста на основе порошка CeO₂ и органического связующего, как правило, терпинеол или этилцеллюлоза [92], которая наносится на датчик между электродами), так и в тонкопленочном варианте для детектирования кислорода в широком диапазоне концентраций (от нескольких ppm и выше [91] (рис. 19) или при парциальных давлениях кислорода 10⁻¹³–10⁵ Па [92]) при достаточно высоких температурах (выше 600°C [26, 27, 91–96]). Описано, что при использовании двойной системы CeO₂–*x*TiO₂ удается значительно снизить рабочую температуру детектирования до 470°C (для *x*=10 мол.%) и 250°C (для *x*=25–50 мол.%) [97].

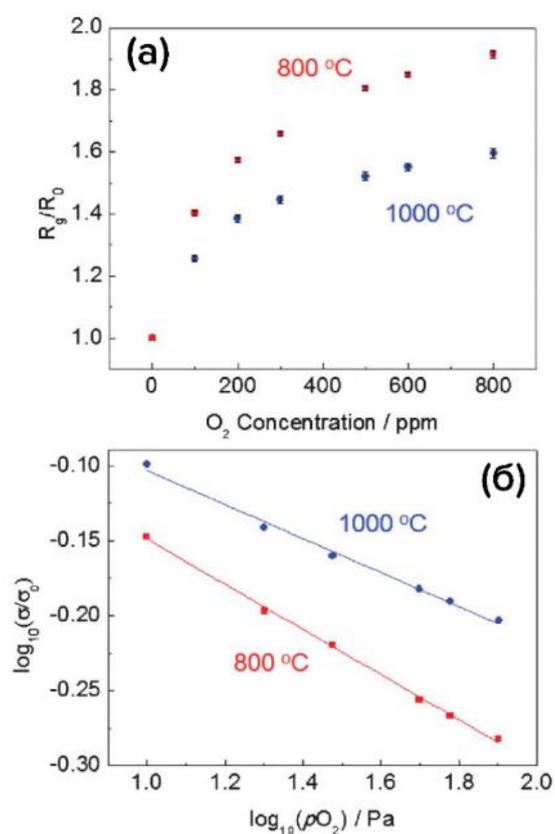


Рис. 19. Зависимость отклика (а) и электрической проводимости (б) CeO₂ от концентрации O₂ при температурах 800 и 1000°C [91]

Свойства полупроводника *n*-типа позволяют помимо кислорода детектировать также другие газы-аналиты. Механизм их детектирования сводится к тому, что сорбированные на поверхности ионы кислорода (O_2^- , O^- , и O^{2-}) учувствуют в процессе окисления или восстановления (в зависимости от типа аналита) газа (что более подробно рассматривалось в разделе 1.2.), в следствии чего происходит *ОВР* (например, типовые реакции (8)–(15)) и сопротивление полупроводника изменяется [19, 22, 23]. Так, SeO_2 , полученный авторами гидротермальным методом, используется для детектирования 25–95% влажности [98, 99] и 0.05–100 ppm H_2S [100] при комнатной рабочей температуре, а при сольвотермальном синтезе пористых наносфер SeO_2 авторы добились селективной чувствительности к 5–200 ppm триэтиламину [101].

Для улучшения селективности к тому или иному газу-аналиту диоксид церия допируют различными наноматериалами. Например, в [102] авторы получили тонкие плёнки нанокompозита полианилин (*PANI*) – диоксид церия на гибкой полиамидной подложке для детектирования 0,016–50 ppm NH_3 при комнатной температуре. В [103] авторы использовали SeO_2 допированный Gd, для детектирования 800 ppm CO_2 при температурах 300–400°C. В [104] твердые растворы SeO_2-RuO_2 применялись для детектирования 1–10 ppm NO_2 при температурах 200°C и выше. В работе [105] полые сферы SnO_2 , покрытые SeO_2 , использовались для детектирования 10–100 ppm этанола при 225°C. В [106] тонкие пленки на основе SeO_2-TiO_2 использовались для детектирования 25–400 ppm CO при температуре 200°C, а в [107] структура ядро/оболочка SeO_2/TiO_2 применялась для детектирования 10–1000 ppm этанола при 220°C и выше.

При введении в кристаллическую структуру флюорита SeO_2 катионов Zr^{4+} происходит образование дополнительных кислородных вакансий ($V_{O^{2-}}$) вследствие того, что катионный радиус Zr^{4+} ($r=0.84 \text{ \AA}$) меньше, чем у Se^{4+} ($r=0.97 \text{ \AA}$), в соответствии с равновесными реакциями (26)–(27) [72]. Наличие в кристаллической решетке системы SeO_2-ZrO_2 большого количества

кислородных вакансий ($V_{\circ}^{\bullet\bullet}$) позволяет достаточно широко использовать данный материал для резистивного детектирования кислорода [35, 108, 109] и снизить рабочую температуру детектирования кислорода до 500°C [110]. Наноматериалы на основе $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ также используют для детектирования и других газов–аналитов, например, в [111] авторы используют пористые нанолиты состава $\text{Ce}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_2$ для детектирования 0.01–500 ppm NH_3 при комнатной температуре, а в [112] толстые плёнки $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ для детектирования более 1000 ppm CO при температурах выше 450°C .

Для детектирования кислорода наибольший интерес в данной системе вызывают твердые растворы $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ со структурой флюорита благодаря присутствию большого количества кислородных вакансий ($V_{\circ}^{\bullet\bullet}$), что позволяет улучшить качественные и эксплуатационные свойства кислородных тонкопленочных датчиков резистивного типа.

Система $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$

Как и диоксид церия, диоксид титана обладает сильной нестехиометрией по кислороду, свойствами полупроводника *n*-типа и большим количеством кислородных вакансий ($V_{\circ}^{\bullet\bullet}$) в кристаллической решетке [1]. Эти особенности, а также большая распространенность титана в природе по сравнению с церием делают диоксид титана наиболее популярным материалом для кислородных датчиков резистивного типа.

В индивидуальном виде TiO_2 обладает высокой чувствительностью к кислороду в широком диапазоне концентраций (при $P_{\text{O}_2}=10^{-30}\text{--}1$ атм) при рабочих температурах более 600°C [1, 37], при таких высоких рабочих температурах используется модификация рутила. Однако, с использованием современных методов синтеза при получении различных наноструктур удается значительно снизить рабочие температуры TiO_2 при детектировании кислорода. В [113] авторы получили мезопористую плёнку TiO_2 , которая обладает небольшой чувствительностью к 200–1200 ppm O_2 при рабочих температурах 200°C и выше; авторы утверждают, что при воздействии

УФ–излучения удается снизить рабочую температуру до комнатной, но, к сожалению, не приводят экспериментальных зависимостей отклика от концентрации кислорода.

В [15] авторы использовали метод окисления кислотных паров (acid vapor oxidation, AVO), что является частным случаем газофазного осаждения, для получения наностержней (nanorod arrays, NRAs) рутильной модификации TiO_2 для детектирования 1–16% O_2 при комнатной температуре (рис. 20).

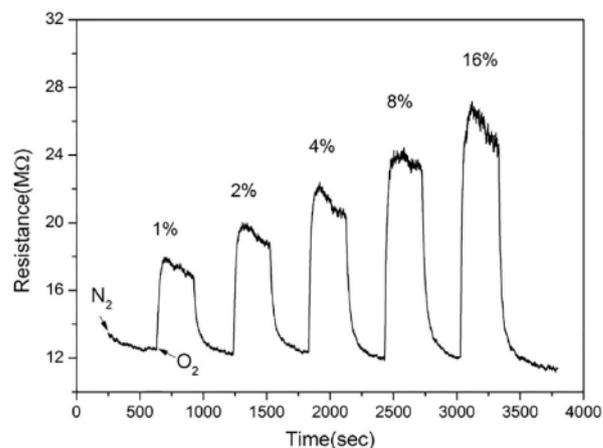


Рис. 20. Отклик наностержней TiO_2 на различные концентрации кислорода при комнатной температуре [15]

Для улучшения чувствительности к кислороду TiO_2 допируют различными добавками. В [34] авторы декорируют палладием тонкую плёнку TiO_2 , полученную золь-гель методом, в результате удается снизить рабочую температуру до 240°C . В [114] получена тонкая плёнка TiO_2 , допированная катионами Cr^{3+} , что позволило зафиксировать отклик на низкие концентрации кислорода (100 ppm и выше) при температуре 370°C . В [115] авторы модифицировали анатаз азотом, что привело к увеличению отклика на кислород. Самыми распространенными добавками к TiO_2 для кислородных датчиков резистивного типа являются оксиды ванадия [116, 117], цинка [118] и церия [97, 119].

Свойства полупроводника *n*-типа делают TiO_2 самым широко используемым рецепторным материалом не только для детектирования кислорода, но и для других газов-аналитов (за исключением SnO_2 и ZnO [19]). Например, трехмерные иерархические наноструктуры индивидуального TiO_2 используются для детектирования 100 ppm этанола при 350°C [120], а тонкие плёнки – для детектирования H_2 при температурах более 250°C [121, 122], CO

при температурах выше 600°C [123] и ацетальдегида при комнатной температуре [124].

Для улучшения селективных свойств TiO_2 модифицируют различными допантами. В [125] авторы использовали иерархические наноструктуры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ для улучшения селективности к триметиламину при 240°C. В работе [126] наноструктуры ядро/оболочка TiO_2/NiO применялись для получения отклика на ацетон при температурах 350°C и выше. В [127] трехмерные пленки аэрогеля $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ использовались для детектирования H_2S при температуре 250°C. Распространенными добавками являются различные благородные металлы: Ag [128] и Pd [129, 130], где удается добиться чувствительности к CO_2 и NO_2 , H_2 , соответственно, а также различные углеродные наноструктуры: нанотрубки [131] или восстановленный оксид графена [132], в результате чего удается получить отклик на H_2 или формальдегид, соответственно, при комнатных и близким к ней температурах.

Диоксид титана обладает фотоактивностью и при воздействии УФ-излучения может образовывать дополнительные электронно-дырочные пары в соответствии с реакцией (28), которые будут значительно увеличивать электропроводность полупроводника. УФ-облучение, наравне с температурным воздействием, является одним из способов активации полупроводника для детектирования различных газов. Для TiO_2 часто используют УФ-воздействие для снижения рабочей температуры вплоть до комнатных. Например, при комнатной рабочей температуре в [41] авторы использовали пористые нанотрубки TiO_2 для детектирования 10 ppm формальдегида, в [133] толстую плёнку TiO_2 для детектирования CO и O_2 , а в [134] нанокompозит $\text{TiO}_2/\text{графен}$ для детектирования 0.01–100% O_2 . Воздействие УФ-излучения, безусловно, является отличным вариантом для снижения рабочей температуры детектирования, но оно может усложнить процесс миниатюризации, увеличить стоимость и уменьшить безопасность (УФ-излучение является разрушительным для сетчатки человеческого глаза)

таких сенсоров, а также увеличить энергопотребление за счет того, что для работы источника УФ-излучения будет необходимо дополнительное питание.

Для недопированной бинарной системы $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ найдено немного публикации использования материалов на их основе в датчиках резистивного типа. Например, в работе [135] использовалась двухфазная плёнка для детектирования 0.5–200 ppm CO при температуре 150°C, а в [136, 137] титанат циркония (ZrTiO_4) использовался как сенсор на влажность.

Таким образом при резистивном детектировании кислорода большой интерес вызывают тонкопленочные наноматериалы на основе TiO_2 (в том числе твердые растворы) в низкотемпературной модификации анатаза.

1.5. Возможные области альтернативного применения тонких плёнок ZrO_2 , CeO_2 , TiO_2

Материалы на основе ZrO_2 , CeO_2 и TiO_2 , которые выбраны в качестве объектов исследований в диссертационной работе, в силу своих уникальных функциональных свойств (механических, электрофизических, оптических, биологических и других), являются широко используемыми во многих областях не только науки и техники, а также повседневной жизни человека. В данном разделе рассмотрены другие возможные области применения объемных и тонкопленочных материалов на основе ZrO_2 , CeO_2 и TiO_2 .

Материалы на основе ZrO_2

Фундаментальными механическими и физическими свойствами керамики на основе диоксида циркония являются высокие прочность, трещиностойкость и твердость, износостойкость, диамагнетизм, низкие электропроводность и теплопроводность, высокая ионная проводимость при повышенных температурах, коррозионная стойкость к кислотам и щелочам, высокий модуль упругости и низкий коэффициент термического

расширения [138]; данные свойства позволяют использовать материалы на основе ZrO_2 во многих областях науки и техники.

Высокая коррозионная стойкость к кислотам и щелочам позволяет получать керамические *элементы компонентов насосов*, такие как *роотор*, *вал*, *кожухи* и другие для химической индустрии, что успешно осуществляется компанией *NGK insulators* (Nagoya, Japan). Механические характеристики, такие как прочность, трещиностойкость и твердость, позволяют получать *режущие кромки* для печатной индустрии, медицины, а также для резки кевларовых волокон. В *телекоммуникации* материалы на основе диоксида циркония используются в *разделительно-соединительных устройствах* в волоконно-оптических материалах [138].

Высокая температура плавления позволяет использовать стабилизированный ZrO_2 для получения *огнеупорных волокон* и *покрытий* для аэрокосмических батарей, фильтров горячего газа и электролизных диафрагм, элементов печей, а также в качестве *термобарьерных покрытий* для защиты лопаток турбин [139, 140].

Монокристаллический диоксид циркония имеет большой коэффициент преломления ~ 2.18 (у бриллианта ~ 2.42), поэтому его используют для получения *драгоценных камней*, особенно при добавлении CaO и Y_2O_3 [138].

Керамика на основе диоксида циркония является химически-инертной, которая не является токсичной при контакте с чувствительной человеческой тканью, и является одним из самых популярных материалов для получения различных *протезов* в *биомедицине*. В стоматологической отрасли из керамики на основе ZrO_2 получают *импланты*, *эстетические ортодонтические скобы (брекеты)*, *коронки* и *мосты*, *стоматологические стойки*, *полные протезы* [141, 142], в *ортопедии* – *протезы* для головки бедренной кости, *таблевой вертлужной впадины* и *несущего компонента* между головкой и вертлужной впадиной [142].

Наличие высокой ионной проводимости YSZ позволяет использовать его в качестве электролита в *ТОТЭ* и *катализе*. Электролит является

компонентом ячейки, ответственным за транспорт ионов (как правило O^{2-}) между электродами за счёт наличия кислородных вакансий ($V_{O}^{\bullet\bullet}$) в кристаллической структуре. Для применимой работы электролит должен удовлетворять нескольким требованиям: (1) кислород-ионная проводимость более 10^{-2} См/см при рабочей температуре, (2) незначительная электронная проводимость, (3) термодинамическая стабильность в широком диапазоне температур и парциального давления кислорода, (4) коэффициент термического расширения, подходящий материалам электродов для диапазона рабочих температур, (5) хорошие механические свойства – прочность на изгиб > 400 МПа при комнатной температуре, (6) отсутствие химического взаимодействия с электродными материалами для избежания образования блокирующей фазы устройства, (7) способность образовывать тонкие слои (менее 30 мкм), (8) низкая стоимость [142]. Наиболее подходящим материалом в данной отрасли является YSZ [143–146]. YSZ широко используется для различных областей катализа: в электроанализе как электролитическая матрица в реакторах на ячейках из твердого электролита, в *электрохимическом модифицировании катализатора* (electrochemical promotion of catalysis, *ЕРОС*), более того, последнее время используется в качестве самого катализатора, либо как носитель металлических частиц [147].

Тонкие плёнки на основе ZrO_2 широко используются в основном как диэлектрические слои (подзатворный диэлектрик) в *метал-диэлектрик-полупроводник* (МДП) и *метал-диэлектрик-метал* (МДМ) устройствах *динамической оперативной памяти* (dynamic random access memory, *DRAM*), как *слои для ловушки заряда* в устройствах *флэш-памяти*, в устройствах *резистивной памяти с произвольным доступом* (resistance random access memory, *RRAM*), в устройствах *резистивного переключения* (resistive switching, *RS*), в органических бистабильных устройствах со структурой *органическая структура/нанокристалл/органическая структура*, а также в *сенсibilизированных красителем солнечных элементах* (dye-sensitized solar cell, *DSSCs*) [148, 149].

Материалы на основе CeO_2

Наибольшее распространение материалы на основе диоксида церия получили в *катализе* благодаря тому, что кристаллическая структура флюорита позволяет накапливать кислород и способствует высокой *емкости хранения кислорода* (oxygen storage capacity, *OSC*), а наличие кислородных вакансий ($\text{V}_\circ^{\bullet\bullet}$) позволяют осуществлять его транспорт. Широкое распространение CeO_2 получил в процессах окисления монооксида углерода [65, 66, 150] в соответствии с (29). При использовании материалов важную роль играет их микроструктура, удельная площадь поверхности и допирующие добавки (в основном благородные металлы).



Наноматериалы на основе CeO_2 используются для дегидратации различных спиртов, кетонизации органических кислот и эфиров, гидрировании $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ связи, аэробного окисления и дегидратации спиртов, окисления и окислительного дегидрирования углеводородов и других [150]. Благодаря тому, что CeO_2 поглощает излучение в УФ-диапазоне, он активно используется в *фотокатализе*, в частности для очистки сточных вод [151].

Наличие кислородных вакансий ($\text{V}_\circ^{\bullet\bullet}$), ионной проводимости при высоких температурах (более 600°C), а также выполнения требований для ТОТЭ (которые были перечислены ранее) позволяют использовать материалы на основе диоксида церия в качестве *твёрдого электролита* [152]. CeO_2 используется как в индивидуальном виде, так и с различными добавками, наиболее распространенными из которых являются оксиды циркония, гадолиния, самария и иттрия [143–146, 153, 154].

Наночастицы диоксида церия обладают антиоксидантной активностью при физиологических значения *pH* и активно применяются в последнее десятилетие в *медицине*. Антиоксидантные свойства заключаются в способности катионов церия обратимо переходить из степени окисления +III в +IV, благодаря чему данный материал можно использовать как защиту от

радиационного излучения, окислительного стресса и воспаления, в частности, в *онкологии* [66]. Использованию наночастиц диоксида церия в *биомедицине* посвящено множество прекрасных обзоров, в частности [155, 156] и книг [157], где подробно описаны методы синтеза CeO_2 для медицины, а также различные клинические исследования. Можно сказать с уверенностью, что CeO_2 является очень перспективным биосовместимым наноматериалом для биомедицины, обладающим антиоксидантными свойствами.

Тонкие плёнки CeO_2 активно применяются в качестве покрытия для *кислородных мембран* [66], поглощающих УФ-излучения [65]. Использование диоксида церия в тонкопленочном виде возможно и *фотокатализе* [158], и в *биомедицине*, а также в *энергетике*, что может стать разумным путем снижения рабочих температур для ТОТЭ.

Материалы на основе TiO_2

Диоксид титана является фотоактивным *n*-полупроводником и под воздействием УФ-излучения может генерировать электронно-дырочные пары в соответствии с реакцией (28). Данные свойства позволяют широко использовать TiO_2 в *фотокатализе*, в частности, для отчистки сточных вод. При взаимодействии электронов и дырок, которые образовались в результате воздействия УФ-излучения, сорбированные на поверхности TiO_2 молекулы воды преобразуются в *реакционно способные формы* (reactive oxygen species, *ROS*): гидроксильные и супероксидные радикальные анионы ($\bullet\text{OH}$ и $\bullet\text{O}_2^-$), которые, в свою очередь взаимодействуют с загрязнителем с образованием CO_2 и H_2O [78]. Фотоактивные свойства TiO_2 известны достаточно давно, первые исследовательские работы были выполнены еще в начале XX века. Упоминания практического использования диоксида титана в качестве катализатора начинаются с 1956 г (*Mashio* и соавторы) [77], а в 1972 г японские ученые *Fujishima* и *Honda* использовали его для фотокаталитической отчистки воды [159]. В настоящее время TiO_2 широко применяется для отчистки и

дезинфекции воздуха и воды, чему посвящено множество статей и обзоров [77, 78, 160].

Диоксид титана является очень технологичным с практической точки зрения материалом (годовой объем производства более 4 млн. тонн) и используется не только в наукоемких прикладных задачах, но и в повседневной жизни человека, в качестве *компонента пигментов в красках, пластмассе, бумаге, коже, текстиле, зубной пасте*, в различных *мазях*, в *солнцезащитных материалах* [159, 161].

По сравнению с SiO_2 (самым широко используемым материалом-сорбентом для *высокоэффективной жидкостной хроматографии, ВЭЖХ*) TiO_2 обладает большей химической и *pH* стабильностью, а различные методы синтеза позволяют получать его с различной пористостью, микроструктурой и размером частиц. Поэтому диоксид титана используются в качестве сорбента для *хроматографического разделения*, а также для *селективного обогащения фосфопептидов из протолитических гидролизатов* [161].

Биологическая совместимость и коррозионная стойкость позволяют использовать TiO_2 для *биомедицинских целей*. Широко используются нанотрубки диоксида титана, которые являются хорошим *темплатом* для роста остеобластов, могут применяться для *направленной доставки лекарств*, для получения *имплантатов* костей и зубов, сердечно-сосудистых *стентов*, как *биосенсор* глюкозы, перекиси водорода, фотоэлектрохимических биомолекул (например, α -синуклеина (α -SYN), являющиеся маркером *болезни Паркинсона* или *кардио-протеинов – тропонина I и T* для диагностики *острого инфаркта миокарда*), для локальной *химиотерапии злокачественной глиомы при раке головного мозга* [162].

Перспективным является использование в *литий-ионных батареях* (из мезопористого сферического TiO_2 может быть изготовлен анод [161, 163, 164]), в *фотовольтаике* (на основе различных наноструктур TiO_2 может быть изготовлен электрод для *DSSCs*), в качестве компонента

электрореологических жидкостей [159, 165, 166]. Тонкие плёнки диоксида титана широко используются в *электрохромных* и *газохромных устройствах*, *полевых транзисторах*, в *диодах Шоттки*, в частности, для солнечных элементов [159, 161, 165].

1.6. Методы синтеза наноматериалов на основе ZrO₂, CeO₂, TiO₂

В данном разделе представлен краткий обзор современных жидкофазных и газофазных методов получения нанопорошков и тонких наноструктурированных плёнок на основе ZrO₂, CeO₂, TiO₂.

Гидротермальный синтез

Одним из наиболее часто используемых и хорошо изученных жидкофазных методов получения наноматериалов, в том числе ZrO₂, CeO₂ и TiO₂, является *гидротермальный метод*. Синтез в гидротермальных условиях проводят в автоклаве в присутствии избытка воды при высоких давлениях и температуре. Гидротермальный синтез имеет ряд преимуществ перед другими методами, в частности, возможность получать однородные и слабо агрегированные материалы по составу, форме и размеру частиц путем варьирования параметров (температуру, давление, продолжительность синтеза, химический состав гидротермальных растворов).

Для гидротермального синтеза ZrO₂ различной модификации используют в качестве прекурсора ранее синтезированный ZrO(OH)₂, давление 70 МПа и температуру 200–350°C. При использовании в качестве гидротермальной среды гидроксидов или галогенидов щелочных металлов можно варьировать распределение фаз и размера получаемых частиц ZrO₂ [167]. В качестве прекурсоров в [168] применялся ZrO(CH₃COO)₂, для которого выполняли *высокотемпературный гидролиз* в кислотной среде (*pH* 1–2) при температуре 210–260°C, в течении 0.1–40 ч. В результате получена

моноклинная фаза ZrO_2 с размером частиц от 6–14 до 20–60 нм. Водный раствор оксинитрата циркония ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) при температуре 150–250°C, в течении 0.1–27 ч позволяет получать анизотропные игольчатые частицы $m-ZrO_2$ с размером от 5/10 до 7/26 нм (толщина/длина), а при использовании разбавленных растворов оксинитратов и оксихлоридов получают сферические частицы 4–10 нм. Если проводить низкотемпературную гидротермальную кристаллизацию при температурах 125–250°C в присутствии прекурсоров оксида иттрия и различных минерализаторов или гидротермальное гомогенное осаждение в присутствии мочевины, то возможен синтез порошкообразных твердых растворов $ZrO_2-xY_2O_3$, ZrO_2-xCeO_2 кубической или тетрагональной модификации с размером частиц 6–22 нм [168].

Для диоксида церия характерны те же тенденции получения наноматериалов гидротермальным методом, что и для диоксида циркония. Для гидротермального получения диоксида церия в качестве прекурсоров используют гидратированный оксид церия $CeO_2 \cdot nH_2O$ как в дистиллированной воде, так и с различными минерализаторами; в результате получают наночастицы CeO_2 размером от 30 до 100 нм в зависимости от условий термообработки. Если использовать суспензии $CeO_2 \cdot nH_2O$, полученные осаждением из различных солей церия, то при синтезе при температурах 120–200°C в течении 5–40 ч образуются частицы размером 2.5–8.5 нм. При добавлении различных минерализаторов (KF , Li_2SO_4 , K_2CO_3 и других) и использовании более высоких температур (до 245°C) становится возможным еще более тонко варьировать размер получаемых частиц, степень их агрегации, а также параметры кристаллической решетки. В качестве прекурсоров для синтеза различных наноструктур диоксида церия используются: $Ce(OH)CO_3$ (для получения нанотрубок [65]), неорганические соли церия и различные полимерообразующие добавки (для получения микросфер [66]). При дополнительной микроволновой обработке или лазерном облучении возможно добиться высокой скорости и однородности

нагрева. При использовании гексанитратоцерата и гидроксида натрия под воздействием микроволнового нагрева, варьируя параметры синтеза можно получать CeO_2 с размером частиц 4–8.6 нм и удельной площадью поверхности 143–207 $\text{м}^2/\text{г}$. Термическая обработка на воздухе ранее приготовленных гидротермальной обработкой наностержней гидроксида $\text{Ce}(\text{OH})_3$ позволяет получать нанотрубки диоксида церия [157]. Использование $\text{Ce}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrO}(\text{NO})_3$ приводит к гидротермальному получению многофазных продуктов, например, на матрице из оксида кремния [169]. Гидротермальная обработка $\text{Ce}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с поливинилпироллидоном (ПВП) и нановолокнами ZrO_2 позволяет получить на них покрытия из наночастиц диоксида церия [169].

Неорганические соли титана склонны к неконтролируемому гидролизу, поэтому наиболее применяемыми прекурсорами являются органические соли титана. В гидротермальном процессе при 240°C в течении 2 ч [159] отмечено, что при увеличении длины цепи алкила уменьшается размер получаемых наночастиц, а его концентрация влияет на морфологию конечных продуктов. При использовании алкоксидов титана в кислотном водно-этанольном растворе при 240°C в течение 2 ч формируются наночастицы анатаза размером 7–25 нм. При использовании разбавленного TiCl_4 в присутствии кислот или неорганических солей гидротермальным нагревом при $60\text{--}150^\circ\text{C}$ в течение 12 ч получают наностержни. Термообработка при $150\text{--}200^\circ\text{C}$ в течении 24–72 ч порошка диоксида титана в присутствии NaOH позволяет получать наностержни, при $20\text{--}110^\circ\text{C}$ в течении 20 ч – нанотрубки [159]. Для гидротермального синтеза микросфер анатаза диаметром 1.5–2.1 мкм использовали растворенную в растворе HF фольгу титана с дальнейшим нагревом в автоклаве при 180°C в течение 3 ч [161].

Гидротермальный синтез применяется и при получении растворов для дальнейшего нанесения на различные подложки. Например, в [170] авторы гидротермально обработали ранее полученные порошки диоксида титана в воде при 160°C в течении 4 ч, далее добавили этанол и использовали полученный раствор для нанесения методом погружения (*dip-coating*) на

борсиликатное стекло, а путем последующей термообработки получены мезопористые тонкие пленки диоксида титана толщина 120–150 нм. В [171] авторы использовали изопропоксид титана, диэтиламин и этанол – полученный раствор нагревали в автоклаве при 120°C в течении 12 ч и наносили на стеклянную подложку методом *spin-coating*; в результате была получена тонкая плёнка анатаза со средним размером кристаллитов 14 нм. В [171] авторы перед гидротермальным нагревом поместили в автоклав стеклянную подложку с нанесенным покрытием F:SnO₂, в раствор прекурсоров титана, а после термообработки при 150°C в течении 3–8 ч получена тонкая плёнка многофазного TiO₂ на поверхности подложки.

Гидротермальный метод синтеза, безусловно, является прекрасным методом для получения наночастиц разной формы и морфологии. С помощью данного метода можно получать нанокомпозиты и тонкие оксидные плёнки, как используя полученные после гидротермальной обработки растворы, так и при внесении подложки в автоклав перед нагревом. Тем не менее, для получения тонких плёнок химической газовой сенсорики гидротермальный синтез не всегда удобен, так как зачастую точно необходимо наносить покрытие только на одну сторону подложки, например при создании мультиоксидных чипов.

Электрохимическое осаждение

Электрохимическое осаждение позволяет получать тонкие пленки металлов и их оксидов на поверхности подложки благодаря тому, что под действием электрического поля находящиеся в растворе частицы мигрируют между электродами и за счёт электростатического притяжения могут осаждаться на электрод противоположного заряда. Как правило используют *трехэлектродную схему*.

Часто для получения плёнок диоксида циркония используют циркониевый стержень, который предварительно анодирован и обезжирен. В качестве эталонных электродов – Hg/Hg₂SO₄ или Hg/HgO, платиновую

проволоку как противоэлектрод. В качестве электролитов используются тартрат аммония, серная кислота, щелочи или неорганические соли. Для получения $c\text{-ZrO}_2$ применяют анодное окисление металлического циркония с электролитом $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{EDTA})]$ при постоянном токе и комнатной температуре, при использовании H_3PO_4 образуется моноклинная фаза. При использовании в качестве электролита $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и HCl возможно формирование тонких, плотных плёнок без трещин. При использовании водных растворов $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ и H_3PO_4 образуются многофазные плёнки [172]. Путем изменения катодного напряжения можно управлять морфологией получаемых покрытий, например, при использовании в качестве электролита безводного этилового спирта при 21 В получаются пористые структуры, а при 25 В – плотные. Применяя тетра-*n*-пропоксид $[\text{Zr}(\text{OPr})_4]$ в изопропанолу и варьируя напряжение, можно изменять толщину плёнки от 50 до 600 нм [173].

Для получения тонких плёнок диоксида церия в качестве электролита обычно используют неорганические соли церия: раствор CeCl_3 , (плотность тока от 2 до 10 mA/cm^2 [174]), $\text{Ce}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (при циклическом напряжении от минус 0.6 до плюс 2.5 В), в результате получают частицы с размером 4–10 нм [175], дополнительно используют уксусная кислота и NaOH (напряжение от 1 до 1.2 В, что приводит к образованию частиц с размером кристаллитов порядка 6 нм). В [176] изучено влияние добавки различных комплексообразователей (EDTA , молочной, лимонной, щавелевой кислот), установлено, что при увеличении pH наблюдается большее образование оксида церия в степени окисления +IV. В [177] на ИТО была получена плёнка CeO_2 при напряжении от минус 0.6 до плюс 1.8 В для биосенсорики.

Для получения покрытия TiO_2 в качестве электролитов используют приготовленные оксисульфаты или оксинитраты титана, напряжение от минус 0.9 до плюс 1.4 В [178]. В [179] использованы титановые тонкие пористые листы в качестве темплата, электролит – $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$ и напряжение 20 В; в результате удалось получить нанотрубки диоксида титана. Используется также раствор TiCl_3 в кислой среде для электроосаждения титана на подложке,

который при последующем отжиге при 500°C в течении 4 ч окисляется в анатаз формой похожей на нанопровода [159].

Электрохимическое осаждение является удобным и аппаратурно простым методом получения тонких плёнок различного состава, который легко поддается масштабированию и используется в широком спектре технологических задач. Основным недостатком данного метода является то, что в качестве подложки должны быть использованы проводящие материалы, что значительно усложняет процесс получения рецепторных слоев для химической газовой сенсорики.

Золь-гель метод

Золь-гель метод является универсальным методом получения порошков, тонких плёнок, а также градиентных материалов в различных матрицах. Золь-гель технология включает в себя несколько стадий: образование золя, получение геля, синерезис геля (процесс старения геля, сопровождающийся вытеснением жидкой фазы), сушка (удаление дисперсной среды из матрицы геля), дегидратация, уплотнение геля и термическая обработка. С помощью золь-гель метода возможно получать как бескислородную керамику, так и оксидные материалы, в том числе сложного состава, в частности оксиды на основе ZrO_2 , CeO_2 и TiO_2 . Управлять морфологией, пористостью и дисперсностью получаемых продуктов можно как на стадии синтеза, так и при конечной термообработке ксерогелей, что делает золь-гель удобным методом для варьирования этих параметров.

Наиболее распространенными прекурсорами в золь-гель синтезе являются алкоксиды. В [180] Yaldas показал, что размер и морфология получаемых частиц зависят от относительной скорости гидролиза и конденсации, на которые в свою очередь влияют pH , температура и природа алкооксида. Использование более длинной алкильной группы приводит к более грубой структуре конечного диоксида циркония. На морфологию получаемых покрытий природа используемой кислоты влияет не столь значительно, как ее

концентрация: при низкой концентрации кислоты образуется непрозрачный гель, при увеличении концентрации – более прозрачный. Прозрачность геля влияет на пористость и удельную площадь поверхности получаемых продуктов. Природа растворителя также влияет на конечные продукты. Например, если использовать тетра-*n*-бутоксид циркония в качестве прекурсора и различные спирты в качестве растворителя, то возможно получить продукт с высокой удельной площадью поверхности (наиболее удачные условия термообработки 300°C, 4.5 ч), причем наибольшая площадь поверхности наблюдалась при использовании этанола (268 м²/г), при использовании в качестве растворителей пропанола, бутанола и других – не более 200 м²/г. Природа растворителя влияет и на размер пор: при использовании линейных спиртов размер пор получается ~ 30 нм, а при использовании трет-амилового спирта ~ 70 нм [181]. Для нанесения методом *spin-coating* тонких плёнок ZrO₂ используют золь гидролизованного хлорида циркония, контроль над морфологией и толщиной осуществляют путем контроля концентрации ZrCl₄. В результате формируется плёнка с высокой удельной площадью поверхности (~ 180 м²/г), состоящая из нанопроволок [173].

При использовании нитрата церия, дифенилового эфира и различных ПАВ в [66] получали однородные нанокристаллы CeO₂ различной формы: сферы диаметром 3.5 и 5.2 нм, провода 1.2×71 нм, и головастикоподобные. При использовании сополимера Pluronic P123 в качестве темплата и нитрата церия формируются гексагональные мезоструктуры, в том числе нанокомпозиты при введении в раствор прекурсор другого металла (например оксихлорид циркония) [66]. В некоторых работ встречаются весьма экзотические добавки, например, в [182] авторы добавили раствор на основе растения *семейства малочайных – маниок касава*, в результате чего получены частицы с размерами кристаллитов от 8 до 16 нм, в зависимости от условий термообработки. В [183] авторы использовали метоксиэтоксид церия (IV), бутанол и ледяную уксусную кислоту для получения тонких плёнок CeO₂ с

шероховатостью порядка 4.5 нм, в [184] – гликолят церия для получения мезопористых порошков (размер пор 2–50 нм). В [185] осуществлен многоступенчатый синтез мезопористой плёнки на *ITO* подложке: применялся $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ для получения $\text{Ce}(\text{OH})_4$ при добавлении гидрата аммиака, далее авторы получили плёнку на подложке, на которую иммобилизована холистерольная оксидаза (ChOx) путем физической адсорбции из буферного раствора. В результате получен биоэлектрод на основе сложного композита $\text{ChOx}/\text{CeO}_2/\text{ITO}$ [185].

Для золь-гель синтеза различных наноструктур диоксида титана, также как и в случае с другими оксидами, используются алкооксиды – этоксид, пропоксид и бутоксид титана [186]. В ряде работ авторы использовали в качестве прекурсоров галогениды металлов TiF_4 , TiCl_4 и TiI_4 , которые помещали в раствор триоктилфосфиноксида (ТОФО) в гептане при 300°C в атмосфере инертного газа; в результате удалось получить частицы анатаза от 4 до 9 нм, размер которых варьировался с повышением нуклеофильности галогенида. В качестве растворителя применяют, например, безводный бензиловый спирт, температуру $40\text{--}150^\circ\text{C}$ и выдержку раствора 1–21 день, после фильтрации и прокаливания осадка получают частицы размером 4–8 нм. Для контроля над распределением частиц по размеру, а также их дисперсностью применяются различные модификаторы: ацетилацетон, уксусная кислота и другие. Например, в [159] при гидролизе бутоксида титана в присутствии ацетилацетона и *p*-толуолсульфоновой кислоты удается получить наночастицы с узким распределением (1–5 нм), а из тетрапропоксида титана в олеиновой кислоте образуются частицы анатаза в виде нанопроволок. Для синтеза различных наноструктур используются одновременно и органические и неорганические соли титана. Применяя раствор ТОФО в диоктиловом эфире и лауриновой кислоте, нагревая его до 300°C и добавляя тетрахлорид титана, авторы в [159] получают самые различные наноструктуры: алмазоподобные, нанопровода и другие, путем изменения концентрации лауриновой кислоты.

Золь-гель метод позволяет аппаратурно легко получать как многофазные композиты, так и твердые растворы, а также стехиометрически-сложные по составу вещества, если вводить на этапе получения золя в раствор различные прекурсоры металлов в заданном соотношении. Золь-гель технология является удобным жидкофазным методом получения тонких плёнок при нанесении полученных растворов прекурсоров на подложку методами *dip-coating*, *spin-coating*, а также используемыми в последнее время в различных областях науки и техники методами *ink-jet печати* или *электростатического распыления*. Возможно, главным преимуществом данного метода является возможность получать истинные растворы и использовать их в качестве функциональных чернил для *ink-jet печати* высокого разрешения плёнок в том числе сложного состава, что представляется актуальным при получении мультиоксидных сенсорных систем для химической газовой сенсорики.

Химическое газофазное осаждение

Самым распространённым и широко используемым газофазным методом получения тонких плёнок на различных подложках является *метод газофазного осаждения* (chemical vapor deposition, *CVD*). Суть метода заключается в осаждении газообразных прекурсоров, которые предварительно переведены путем испарения или сублимации в газообразную фазу (прекурсоры могут быть как жидкими, так и твердыми), на подложку, находящуюся в более нагретой зоне, где будет происходить гетерогенная реакция на поверхности и десорбция побочных продуктов. Для переноса газообразного прекурсора и дальнейшего удаления продуктов десорбции используется газ-носитель, который может быть инертным для предотвращения окисления, например, металлического покрытия или активным (воздух) для получения оксидов.

Диэлектрические плёнки ZrO_2 для микроэлектроники получают на кремниевых подложках (001), используя *быстрое термическое осаждение из*

газовой фазы (rapid thermal chemical vapor deposition, *RTCVD*), в качестве прекурсора использовался тетрабутоксид циркония, газ-носитель – воздух или *метал-органическое химическое осаждение из газовой фазы* (metal-organic chemical vapor deposition, *MOCVD*), в качестве прекурсоров применять ансамблеоценный комплекс циркония $(Cp_2CMe_2)ZrMe_2$ и $(Cp_2CMe_2)ZrMe(OMe)$ [Cp = циклопентадиенил] [149]. Для получения термобарьерных покрытий *CVD* метод также широко применяется, плёнки *YSZ* получают при использовании различных метал-органических прекурсоров циркония и иттрия: ацетилацетонаты (*acac*), тетраметилгептандионаты (*thd*) и производные дипивалометанатов (*dpm*). Используя данные прекурсоры в различных соотношениях удастся получать наноструктурированные покрытия с содержанием оксида иттрия от 2.5–8 % и более. Применяются также и неорганические соли, например $ZrCl_4$ или YCl_3 , так как в процессе деструкции образуется хлороводород, то эта методика менее применима на практике [187].

В настоящее время, множество работ направлены на разработку новых прекурсоров для *CVD*. Для получения *MOCVD* диоксида церия в [188] авторы использовали сложные комплексы $[Ce(mmp)_4]$ и $[Ce(dmap)_4]$, где *mmp* – (1-метокси-2-метилпропан-олат), *dmap* – (1-(диметиламино)пропан-2-олат). В [188] авторы использовали коммерчески доступный (3-метил-3-пентоксид)церия и выявили закономерность изменения толщины плёнки от температуры нагрева подложки (при 225°C получается самое тонкое покрытие, при 350°C – самое толстое), в [189] тетраметилгептодион (*tmhd*) церия и самария – для получения плёнки сложного состава для *ТОТЭ*, в [190] $[Ce(dpm)_4]$ применяется для получения тонкой плёнки с размером частиц порядка 10–15 нм на подложке из нитрида бора, а в [191] с использованием $[Ce(hfa)_3 \cdot diglyme]$, где (*hfa* = гексафтор-пентадион церия, *diglyme* = бис(2-метоксиэтил)эфир) получена тонкая плёнка SeO_2 со средним размером частиц порядка 50–60 нм для химической газовой сенсорики.

Для получения покрытий TiO_2 методом *CVD*, в том числе анизотропных стержней и иерархических наноструктур различного размера,

используют тетрахлорид титана [192]. В работе [193] применяли изопророксид титана и получили плёнки с размером частиц порядка 10 нм, а в [194] изопророксид и коллоидный раствор бора в этаноле использовался для образования структуры ядро/оболочка бор/диоксид титана. При использовании в качестве газа-носителя азот, становится возможным добиться введения азота в кристаллическую структуру диоксида титана [195].

CVD метод является удобным и масштабируемым методом получения покрытий различного состава. Одним из главных недостатков является технологическая сложность подбора оптимальных условий для получения веществ стехиометрического состава, а также их твердых растворов. Метод позволяет наносить покрытие на всю площадь подложки, что в значительной степени усложняет процесс точечного нанесения покрытия, например, при создании мультиоксидных плёнок для химической газовой сенсорики.

Атомно-слоевое осаждение

Атомно-слоевое осаждение (atomic layer deposition, *ALD*) или, как его называли родоначальники метода С.И Кольцов и В.Б. Алесковский из Ленинградского технологического института им. Ленсовета – *метод молекулярного наслаивания (МН)*, является одним из самых универсальных газофазных методов получения ультратонких покрытий. Синтез, как правило, идет в вакууме, суть метода заключается в использовании двух реагентов, где первым функционализируются группы на поверхности подложки (например при создании оксидных покрытий используются пары воды и идет функционализация –ОН группами), далее происходит напуск второго прекурсора и его взаимодействие с имеющимися на поверхности группами. Данные итерации образуют один цикл, в течении которого можно нанести слой толщиной от 0.1 до 3Å. Таким образом, регулируя количество циклов, возможно регулировать толщину плёнки, её морфологию и фазовый состав [196].

В качестве прекурсоров используются те же соединения, что и для CVD. Для получения диэлектрических слоев ZrO_2 используют тетраакис(этилметиламид) $[Zr(NEtMe)_4]$ или тетрабутоксид циркония и O_3 . Классическими прекурсорами ALD являются галогениды металлов, которые в процессе взаимодействуют с парами воды. При использовании иодида циркония и H_2O_2/H_2O при температуре $325^\circ C$ получают плёнки ZrO_2 *t* или *c* модификации [149]. Применяя *трис*(диметиламино)циклопентадиенил циркония $(C_5H_5)Zr[N(CH_3)_2]_3$, *бис*(изопропилциклопентадиенил) диизопропилацетоамид иттрия $Y(iPrCp)_2(N-iPr-амд)$ и O_3 , в [197] получили многофазную диэлектрическую плёнку оксидов $ZrO_2-Y_2O_3$ толщиной 10 нм, а в [198] авторам удалось получить YSZ кубической модификации при использовании тетраакис(этилметиламидо)циркония и *трис*(метилциклопентадиенила)иттрия с парами воды. Применяя ZrI_4 и O_3 при $250-400^\circ C$ получают многофазную плёнку ZrO_2 с шероховатостью порядка 3 нм [199], при использовании тетрахлоридов циркония и гафния с парами воды авторы [200] получили плёнки с различным фазовым составом, которые в зависимости от своей толщины и содержания компонентов показывают разные электрические и магнитные свойства.

В работе [201] авторы использовали $[Ce(iPrCp)_2(N-iPr-амд)]$ и пары воды, в результате чего выращена плёнка CeO_2 с шероховатостью 1.7 нм и более, в [202] коммерческий $[Ce(thd)_4]$ и озон применялись для получения на YSZ подложке для нужд ТОТЭ тонкой плёнки диоксида церия с размером частиц порядка 15 нм. В работе [203] применялся коммерческий $[Ce(mmp)_4]$ для роста плёнки на Si подложке, а в [204] и [205] – $[Ce(iPrCp)_3]$ и пары воды для увеличения ионной проводимости материалов для литий-ионных батарей.

Получению диоксида титана методом МН посвящен прекрасный отдельный обзор [206], где описываются различные прекурсоры, которые можно использовать в синтезе: 1) галогениды: $TiCl_4$, TiI_4 , TiF_4 с парами воды, перекисью водорода (кроме TiF_4), кислородом (только для TiI_4), озоном (только $TiCl_4$); 2) аклоксиды $Ti(O^iPr)_4$, $Ti(OEt)_4$, $Ti(OMe)_4$, $Ti(O^iBu)_4$ с парами

воды (кроме $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$), H_2O_2 (кроме двух последних), O_2 (только для $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$), O_3 (кроме $\text{Ti}(\text{OEt})_4$); 3) алкиламида: $\text{Ti}(\text{NMe})_4$, $\text{Ti}(\text{NEt})_4$, $\text{Ti}(\text{NEtMe})_4$ с парами воды или озоном и 4) различные гетеролетические соединения $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{dmae})_2]$, $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{thd})_2]$, $[\text{Ti}(\text{OMe})_3(\text{CpMe})]$, $[\text{Ti}(\text{NMe})_3\text{Cp}]$ и многие другие, которые также используются с парами воды, H_2O_2 , O_2 , O_3 , в зависимости от используемого прекурсора.

Метод молекулярного наслаивания, безусловно, является самым удобным методом для получения сверхтонких и сплошных покрытий индивидуального состава. Его недостатки схожи с недостатками CVD метода: сложность подбора условий синтеза и прекурсора для получения стехеометрически сложных материалов заданного фазового состава, сложность метода для точечного нанесения плёнок с высоким разрешением. ALD метод является весьма перспективным и последние годы все чаще используется для нанесения тонких слоев с различным составом и функциональными свойствами, а также при создании различных гетероструктур, в том числе сэндвичевого типа, для микроэлектроники, в частности.

Другие методы

Одним из наиболее часто используемых жидкофазных методов получения порошков является *метод осаждения*, с помощью которого получают как индивидуальные оксиды, так и сложные композиты. При осаждении формируется коллоидный раствор (суспензия), который методами *dip-coating*, *ink-jet печати* или *электростатического распыления* используется для получения плёнки на различных подложках.

Для нанесения плёнок из растворов можно применяются методы: *dip-coating*, который заключается в погружении подложки в раствор, выдержки и дальнейшем медленном извлечении из него; *spin-coating*, в котором раствор помещается в центр подложки и распространяется на всю площадь за счёт центробежной силы возникающей при вращении подложки. *Ink-jet*

печать [207] является относительно новым методом, который заключается в использовании специальных принтеров высокого разрешения, которые могут печатать с применением специальных функциональных чернил. *Ink-jet* печать позволяет печатать плёнки с большим разрешением (вплоть до нескольких микрометров), в качестве чернил используются коллоидные или истинные растворы. Наиболее перспективными, с нашей точки зрения, являются истинные растворы, т.к. при использовании коллоидных растворов из-за агрегации частиц возможно засорить сопла картриджа. В *Методе электростатического распыления* в качестве прекурсоров используют гомогенные коллоидные растворы металлов, которые могут содержать ПАВ или растворители. Полученная дисперсия помещается в специальный шприцевой насос и поступает в сопло под действием электрического поля, в результате образуются отдельные капли, которые наносятся на подложку и образуют плёнку. Для получения дисперсий используются *золь-гель* синтез, *гидротермальный* метод или *осаждение* [161].

Аэрозольный синтез, заключающийся в использовании аэрозолей, которые получают при диспергировании в газовой среде коллоидных растворов металлов, неорганических или металлоорганических солей, содержащих ПАВ и/или растворитель. Аэрозоль переносится газом-носителем через нагретую камеру, где происходит удаление растворителя и конденсация наночастиц на подложке. Данным методом, в частности, получают сферические покрытия из наночастиц диоксида титана [161].

Плазменное распыление заключается в использовании электрической дуги для расплавления и распыления твердых материалов, например, порошков, на поверхность подложки. Данный метод широко используется для получения керамических покрытий, например, из диоксида циркония [173].

Магнетронное распыление является одним из наиболее распространенных технологических методов получения тонких плёнок в виду простоты физических процессов, которые сочетаются с универсальностью и гибкостью. Метод заключается в использовании катодного распыления

мишени в плазме магнетронного разряда. В качестве мишени обычно используют твердую объемную фазу вещества, из которого должна быть получена плёнка [173].

Выводы по главе 1

В главе рассмотрены основные типы химических кислородных газовых сенсоров, а также механизмы детектирования кислорода и других аналитов. Наиболее перспективными, с нашей точки зрения, являются полупроводниковые хеморезистивные кислородные газовые сенсоры на основе тонких плёнок, которые позволяют значительно миниатюризировать датчики на их основе, а также снизить рабочие температуры от 600–800°C вплоть до комнатных, что приводит к уменьшению энергопотребления таких датчиков.

Наиболее распространенными рецепторными материалами для детектирования кислорода являются оксиды металлов, которые обладают электронной проводимостью, а также большим количеством кислородных вакансий ($V_{O}^{\bullet\bullet}$) в своей кристаллической решетке (с помощью которых возможно получить резистивный отклик именно на кислород). К таким, наиболее привлекательным таким материалам относятся ZrO_2 (обладающий смешенной проводимостью), CeO_2 и TiO_2 .

Количество кислородных вакансий в рецепторных материалах может быть увеличено при замещении катионов металлов в кристаллической решетке катионами, которые обладают меньшим катионным радиусом и/или меньшей степени окисления. Поэтому в качестве таких перспективных системам можно выделить твердые растворы $ZrO_2-Y_2O_3$, CeO_2-ZrO_2 и TiO_2-ZrO_2 .

Из проанализированных методов синтеза получения тонких плёнок одним из наиболее удобных и привлекательных является золь-гель метод, который позволяет гибко варьировать состав (получать твердые растворы, а

также стехиометрически-сложные оксидные соединения), микроструктуру и дисперсность получаемых наноматериалов.

Ink-jet печать является относительно новым и перспективным методом получения с высоким разрешением тонких покрытий, в том числе сложного состава. Данный подход, может стать весьма грамотным решением для получения различных микроэлектромеханических систем (МЭМС) для микроэлектроники и газовой сенсорики. Возможность получать истинные растворы золь-гель методом позволяет использовать их в качестве функциональных чернил для получения оксидных покрытий, в том числе в мультиоксидных сенсорных датчиках, что может способствовать их значительной миниатюризации и повышения селективности.

Метод молекулярного наслаивания на данный момент является одним из наиболее перспективных газофазных методов получения ультратонких плёнок. Он позволяет создавать как индивидуальные, так и сложные по своей структуре тонкие покрытия для микроэлектроники и для химической газовой сенсорики.

Однако работ, посвященных созданию золь-гель методом и систематическому исследованию газочувствительных свойств тонких плёнок в системах $ZrO_2-Y_2O_3$, CeO_2-ZrO_2 и TiO_2-ZrO_2 , в литературе не найдено. Имеющиеся публикации чаще всего сосредоточены на узкой проблеме либо получения покрытий, либо изучению их свойств очень ограниченного круга веществ. Получение хеморезистивных газовых сенсоров на кислород очень ограничено.

Таким образом, разработка методов получения таких наноструктурированных плёнок сложного состава на основе ZrO_2 , CeO_2 и TiO_2 с применением золь-гель технологии, а также систематическое изучение их свойств при детектировании кислорода в составе резистивных газовых сенсоров является весьма актуальной задачей.

2. Экспериментальная часть

В данном разделе описаны проведенные эксперименты (синтез прекурсоров, получение оксидных плёнок, измерение газочувствительных свойств, проведение различных методов физико-химического анализа). Подробно рассмотрены используемые реактивы, компоненты установки по измерению газочувствительных свойств, приборы, с помощью которых осуществлялся анализ получаемых прекурсоров, конечных продуктов – порошков и тонких плёнок.

2.1. Используемые реактивы

В качестве исходных реактивов для получения прекурсоров применялись неорганические соли циркония, иттрия и церия: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (х.ч.), $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х. ч.), $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х. ч.), титана – тетрабутоксид титан $Ti(OH_9C_4)_4$ (ос. ч.). В процессе синтеза прекурсоров использовались: ацетилацетон $C_5H_8O_2$ (ч.), 5% водный раствор $NH_3 \cdot H_2O$ (ос. ч.), изоамиловый спирт $iC_5H_{11}OH$ (ч. д. а.).

Для получения тонкой плёнки диоксида титана методом *молекулярного наплаивания (атомно-слоевого осаждения)* применялись тетрахлорид титана $TiCl_4$ (ОС.Ч.) (ТУ 6–09–2118–77) и дистиллированная вода (ГОСТ 6709–72).

Для измерения газочувствительных свойств использованы следующие газы или поверочные газовые смеси (ПГС): нулевой синтетический воздух марка «Б» (ТУ 6–21–5–82), аргон марки «5.5» (ТУ 2114–006–45905715–2010), ПГС 200 ppm CO (ТУ 6–16–2956–92), ПГС 100 ppm NO_2 (ТУ 2114–014–20810646–2014), ПГС 1% H_2 (ТУ 2114–015–00153318–2015), ПГС 1% CH_4 (ТУ 6–16–2956–92), ПГС 1% CO_2 (ТУ 6–16–2956–92).

2.2. Используемое оборудование и методы анализа

Нанесение плёнок растворов прекурсоров осуществлялось на специальной лабораторной установке (*dip-coater*), позволяющая погружать и выгружать подложку в раствор с заданной скоростью.

Термообработка порошков и тонких плёнок осуществлялась в муфельной печи *AB Utenos Elektrotechnika*.

Синтез тонкой плёнки диоксида титана *методом молекулярного наслаивания* производили в специальной проточно-вакуумной установке (разработка Санкт-Петербургского Государственного Технологического Института).

Для печати плёнки состава $\text{TiO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ (где $x = 10$ мол.%) использовался принтер *Dimatix DMP-2831* (Fujifilm Dimatix Inc).

Электронные (УФ-) спектры записывались после разбавления растворов прекурсоров пропанолом до концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (толщина кюветы 1 мм) с помощью *UV-Vis спектрофотометра СФ-56*.

ИК-спектры пропускания растворов гетеролигандных комплексов записывались с применением ИК-Фурье спектрометра *ИнфраЛЮМ ФТ-08*.

Изменение реологических свойств раствора гетеролигандных прекурсоров при гидролизе изучалось с помощью ротационного вискозиметра *Fungilab Smart L* (скорость сдвига 100 об./мин, шпиндель L2).

Анализ термического поведения ксерогеля проводился с использованием совмещенного *DSC/DTA/TG-анализатора SDT-Q600* (*TA Instruments*) в Al_2O_3 -тиглях в токе воздуха (250 мл/мин), скорость нагрева 10 °/мин, диапазон температур 30-1000°C.

Рентгенограммы поверхности оксидных порошков и плёнок записывали на рентгеновском дифрактометре *D8 Advance (Bruker)* в диапазоне 2θ 5–80° с разрешением 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с и в более узких интервалах со временем накопления сигнала в точке 2.0 с.

Расчёт размеров кристаллитов и параметров кристаллической решётки полученных порошков осуществлялся с применением программного обеспечения *TOPAS*.

Раман-спектры регистрировались с использованием прибора *HT-МДТ ИНТЕГРА Спектра*, применялся лазер с длиной волны 473 нм. Для порошков: объектив 100x 0.28 NA, pinhole: 50 мкм, решетка монохроматора 1800/500 [мм⁻¹/нм], интенсивность на образце ~ 8 mW, диаметр сфокусированного лазерного луча на поверхности образца: ~ 30–50 мкм. Для тонких плёнок: объектив 100x 0.9 NA, pinhole: 100 мкм, решетка монохроматора 1800/500 [мм⁻¹/нм], интенсивность на образце ~ 8 mW, диаметр сфокусированного лазерного луча на поверхности образца: ~ 3 мкм.

Морфология и микроструктура изучалась с помощью трехлучевой рабочей станции *NVision 40 (Carl Zeiss)*, оснащенной приставкой для энергодисперсионного анализа *EDX Oxford Instrumets*, и сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения *Supra 50 VP LEO (Carl Zeiss)*.

Измерения газочувствительных свойств проводились на специальной прецизионной установке. Газовая среда создавалась в кварцевой ячейке с помощью двух контроллеров расхода газа *Bronkhorst* с максимальной пропускной способностью 100 и 200 мл/мин. Стабильность создаваемого потока газа составляла ± 0.5 мл/мин. Температура сенсорного элемента контролировалась с помощью платинового микронагревателя. Полученные 2D-наноматериалы изучались на чувствительность к различным газам-аналитам: O₂, H₂, CH₄, CO, NO₂. При детектировании кислорода базовая линия записывалась в среде аргона, а в случае других аналитов – синтетического воздуха. Сопротивление оксидных пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра *Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter)* с верхним пределом 1 ГОм.

Отклики на O₂ вычисляли по формуле:

$$S_I = R/R_0 = R_{O_2}/R_{Ar} \quad (30)$$

где R и R_0 – сопротивление оксидной плёнки в среде с заданной концентрацией O_2 ; R_0 и R_{Ar} – сопротивление оксидной плёнки в среде аргона.

Отклики на NO_2 вычисляли по формуле:

$$S_2 = R/R_0 \quad (31)$$

где R – сопротивление оксидной плёнки в среде с заданной концентрацией NO_2 ; R_0 – сопротивление оксидной плёнки в среде синтетического воздуха.

Отклики на H_2 , CH_4 , CO и CO_2 вычисляли по формуле:

$$S_3 = R_0/R \quad (32)$$

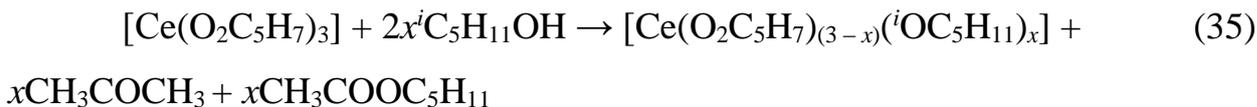
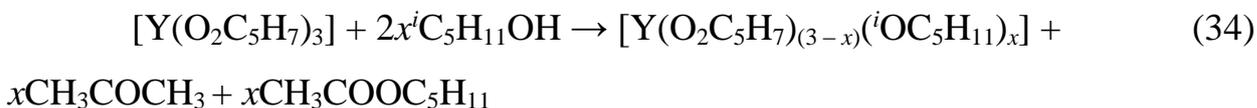
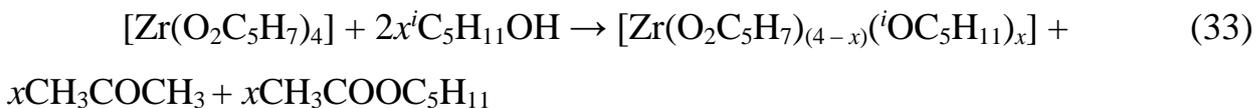
где R_0 – сопротивление оксидной плёнки на воздухе; R – сопротивление оксидной плёнки в среде газо-воздушной смеси с заданной концентрацией аналита.

2.3. Методы синтеза прекурсоров и получения плёнок

Для получения гетеролигандных комплексов класса алкоксоацетилацетонатов металлов использовались ацетилацетонаты циркония, иттрия и церия. Их синтез осуществлялся путём взаимодействия неорганических солей металлов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ацетилацетона и депротонирующего агента – 5% водного раствора $NH_3 \cdot H_2O$.

Для получения линеек порошков и тонких плёнок различного состава $ZrO_2-xY_2O_3$, CeO_2-xZrO_2 , TiO_2-xZrO_2 использованы гетеролигандные комплексы с заданным стехиометрическим соотношением металлов. Синтез прекурсоров осуществлялся в круглодонной колбе с обратным холодильником. Для систем $ZrO_2-xY_2O_3$ и CeO_2-xZrO_2 прекурсоры синтезировались из синтезированных ацетилацетонов металлов: $[Zr(O_2C_5H_7)_4]$ и $[Y(O_2C_5H_7)_3]$, $[Ce(O_2C_5H_7)_3]$ и $[Zr(O_2C_5H_7)_4]$ (в необходимых соотношениях металлов), которые подвергались термообработке при температуре $131 \pm 2^\circ C$ в растворе изоамилового спирта на песчаной бане в течении 30–60 мин (суммарная концентрация металлов составляла 0.2 моль/л). В результате

происходило частичное деструктивное замещение $C_5H_7O_2$ -лигандов на ${}^iOC_5H_{11}$ -группы в соответствии с реакциями:



Для системы TiO_2-xZrO_2 получение растворов прекурсоров осуществлялось по немного измененной методике: сначала синтезирован алкоксоацетилацетонат циркония путем термообработки $[Zr(O_2C_5H_7)_4]$ в изоамиловом спирте в соответствии с реакцией (33) при условиях описанных выше. Далее в полученный цирконий-содержащий раствор в необходимом количестве (исходя из составов целевых сложных оксидов TiO_2-xZrO_2) вводился $Ti(OH_3C_4)_4$. Суммарная концентрация металлов доводилась до 0,2 моль/л путем добавления изоамилового спирта.

Степень замещения лигандов при деструктивном замещении на ${}^iOC_5H_{11}$ -группы (реакции 33–35) определялась по данным электронной спектроскопии растворов до и после термической обработки по уменьшению интенсивности полосы поглощения ацетилацетонатных групп в интервале 250–340 нм. С помощью данных ИК-спектроскопии полученных растворов подтверждалась частичная деструкция $O_2C_5H_7$ -лигандов с образованием ацетона и изоамилацетата благодаря уменьшению интенсивности полос поглощения с максимумами при 1540 и 1590 cm^{-1} , относящихся к $C=C$ и $C=O$ связям координированных хелатных фрагментов, и появлению в спектрах характеристической двойной полосы поглощения с максимумами в области 1700–1750 cm^{-1} .

Для выбора режима термической обработки тонких пленок от растворов прекурсоров отбиралась аликвота с целью изучения процесса получения

нанопорошков. Гидролиз объемных проб проводился также влагой воздуха, после удаления растворителя (сушка при 70°C) полученные ксерогели изучались с применением ДСК/ТГ-анализа.

Полученные растворы прекурсоров использовались для нанесения на специальный датчик (рис. 21) из поликристаллического Al_2O_3 с платиновыми встречно-штыревыми электродами и микронагревателем на оборотной стороне, а также на образец-свидетель из оксида алюминия, из которого изготовлен датчик, методом *dip-coating* с помощью специальной установки. После завершения процессов гидролиза и поликонденсации в его объеме и последующей сушки на воздухе при температуре 70°C в течение 1 ч плёнки подвергались кристаллизации при выбранных условиях в муфельной печи. Для проведения дополнительных исследований из растворов прекурсоров отбирались аликвоты. Гидролиз объемных проб осуществлялся влагой воздуха, после удаления растворителя (сушка при 70°C), полученные ксерогели подвергались кристаллизации путем термообработки в муфельной печи при аналогичных условиях, что и плёнки выбранного состава.



Рис. 21. Датчик, используемый в данной работе: подложка из оксида алюминия с нанесенными на неё платиновыми встречно-штыревыми электродами и микронагревателем с оборотной стороне

В данной диссертационной работе использовался специально разработанный датчик производства ООО «С-компонент». В качестве подложки применялся 96% α - Al_2O_3 со средней шероховатостью $R_a=400$ нм. На поверхность оксида алюминия нанесены платиновые встречно-штыревые электроды с одной стороны (поверх которых сплошным слоем наносилась рецепторная плёнка рис. 21) и микронагревателем с другой. На рис. 22

представлена рентгенограмма датчика, на которой видны характерные рефлексы, относящиеся к Pt [208] и α - Al_2O_3 [209] (пространственная группа $R3c$, тригональная

кристаллическая система, параметры кристаллической решетки α - Al_2O_3 по полнопрофильному анализу: $a=b=4.7644(1)$ Å, $c=13.0051(2)$ Å; литературные данные: $a=b=4.754$ Å, $c=12.99$ Å [210]).

Толщина слоя платины, по данным профилометрии,

составила порядка 15 мкм. Датчик имеет следующие геометрические размеры: длина – 25.4 мм, ширина – 4.1 мм, толщина – 0.6 мм. Для термической стабилизации и удаления возможных органических загрязнений с поверхности датчика осуществлена его термообработка в муфельной печи при 800°C в течении 3 ч, далее датчик был откалиброван. По данным EDX анализа дополнительно в подложке были обнаружены некоторые другие элементы, кроме Al и O: C (~7.8 ат. %), Mg (~1.3 ат. %), Si (~1.9 ат. %), Ca (~0.2 ат. %), Tc (~0.4 ат. %), которые относятся к спекающим добавкам при производстве керамики.

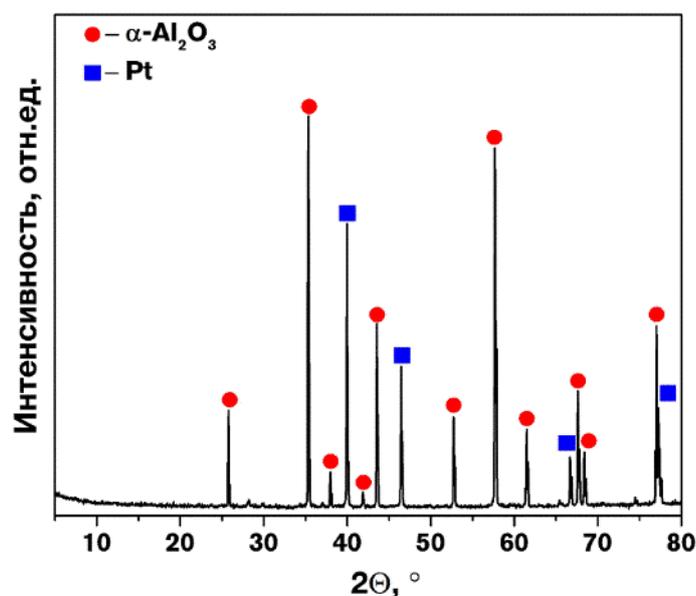
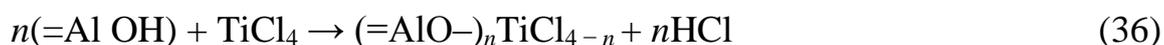


Рис. 22. Рентгенограмма датчика из α - Al_2O_3 с платиновыми встречно-штыревыми электродами и микронагревателем с обратной стороны

При получении TiO_2 методом *MH*, для активации поверхности Al_2O_3 и функционализации её ОН-группами (с которыми на последующих этапах происходит химическое взаимодействие прекурсора TiCl_4) перед нанесением TiO_2 -слоёв методом *MH* образец вакуумировался при температуре 200°C и далее подвергался обработке парами воды. Синтез тонкой плёнки заданной толщины на поверхности датчика осуществляли путем многократной и попеременной обработки подложки парами тетрахлорида титана TiCl_4 и дистиллированной воды в проточно-вакуумной установке при остаточном давлении около 10^3 Па и температуре в реакторе 220°C . Время напуска паров тетрахлорида титана или воды составляло 0.4 и 0.1 с, соответственно. Последующую откачку избытка соответствующего реагента и газообразного продукта реакции (хлороводорода) после каждой стадии процесса проводили в течение 15 с.

Согласно ранее проведенным исследованиям [211, 212], процесс формирования титаноксидного покрытия можно представить следующими схемами многократно и попеременно повторяющихся химических реакций:



(стехиометрический коэффициент $n = 1-3$)

Синтезирована и исследована композиция с титаноксидными слоями после 450 циклов *MH* (один цикл *MH* включает реакции по схемам 36 и 37). После нанесения покрытия образцы дополнительно подвергались термической обработке при температуре 350°C в течении 1 ч.

Струйная печать функциональными чернилами – раствором алкоксоацетилацетоната циркония-титана проводилась совместно с ООО «АкКо Лаб» с использованием принтера Dimatix DMP-2831 (Fujifilm Dimatix Inc), оснащенного картриджем с 16 соплами (расстояние между ними 254 мкм) и кремниевой MEMS печатающей головкой. Объем капли не превышал 10 пл при диаметре дюз 17 мкм, в результате латеральный размер капли не превышал 20 мкм. Температура печатного столика была комнатной.

Газочувствительные слои $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 10$ мол.%) печатались на поликристаллической подложке из Al_2O_3 с платиновыми встречно-штыревыми электродами и микронагревателем на оборотной стороне (рис. 21). После нанесения первого слоя раствора, завершения процессов гидролиза и поликонденсации в его объеме и последующей сушке на воздухе, раствором гидролитически активных прекурсоров аналогично печатался второй слой. Далее летучие компоненты ксерогеля удалялись в результате выдерживания образца при температуре 70°C в течение 1 ч. Для формирования керамического слоя датчик прокаливался на воздухе при температуре 500°C в течение 1 ч.

После измерения газочувствительных характеристик материала на поверхность сенсорного элемента дополнительно методом ink-jet печати наносился третий слой функциональных чернил; режимы сушки и термической обработки соответствовали описанным выше.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Получение золь-гель методом и исследование газочувствительных свойств плёнок в системе $ZrO_2-Y_2O_3$

Синтез гидролитически активных гетеролигандных координационных соединений состава $[M(O_2C_5H_7)_x(OC_5H_{11})_y]$ (где $M = Zr^{4+}$ и Y^{3+}) производился с использованием ацетилацетонатов циркония и иттрия, раствор которых в изоамиловом спирте (с заданным соотношением металлов, необходимым для синтеза целевых оксидов $ZrO_2-xY_2O_3$, где $x = 0, 5, 10, 15, 20, 33, 40, 50$ мол.%) подвергался термообработке при $131 \pm 2^\circ C$. В результате термического воздействия протекало частичное деструктивное замещение $C_5H_7O_2$ -лигандов на алкоксильные фрагменты. Данный процесс контролировался с помощью электронной (УФ-) и ИК-спектроскопии. При этом по мере изменения состава координационной сферы комплексов происходило уменьшение интенсивности полосы поглощения в области ультрафиолетового излучения 240–340 нм, характеристичной для координированных ацетилацетонатных лигандов. Показано, что с увеличением содержания иттрия в растворе наблюдается гипсохромный сдвиг максимума полосы поглощения, что связано с изменением структуры системы соответствующих сопряжённых химических связей (рис. 23).

В результате количественного анализа результатов электронной спектрофотометрии растворов комплексов до и после термического воздействия на их растворы произведён расчёт степени замещения хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты и определена её зависимость от времени термообработки и соотношения металлов. В частности, для растворов, не содержащих комплексы иттрия, а включающих только координационные соединения циркония, степень замещения $C_5H_7O_2$ -групп на алкоксильные фрагменты с увеличением времени термического воздействия растёт с 66 (30 мин) до 83,5% (60 мин), как это видно на рис. 24 (а), что приводит к

значительному уменьшению степени экранирования соответствующих центральных атомов и повышает реакционную способность прекурсоров при взаимодействии с водой. При этом соотношение ацетилацетонатов циркония и иттрия также существенно влияет на кинетику процесса деструктивного замещения β -дикетонатных лигандов. Так, с увеличением содержания иттрия с 0 до 50% степень замещения ацетилацетонатных групп на OR-фрагменты в результате термообработки соответствующих растворов в течение 60 мин снижается с 83,5 до 72% (рис. 24 б). Таким образом, показано, что при введении в реакционную систему ацетилацетоната иттрия процесс деструктивного замещения $C_5H_7O_2$ -лигандов при взаимодействии с изоамиловым спиртом протекает менее интенсивно по сравнению с индивидуальным $[Zr(C_5H_7O_2)_4]$.

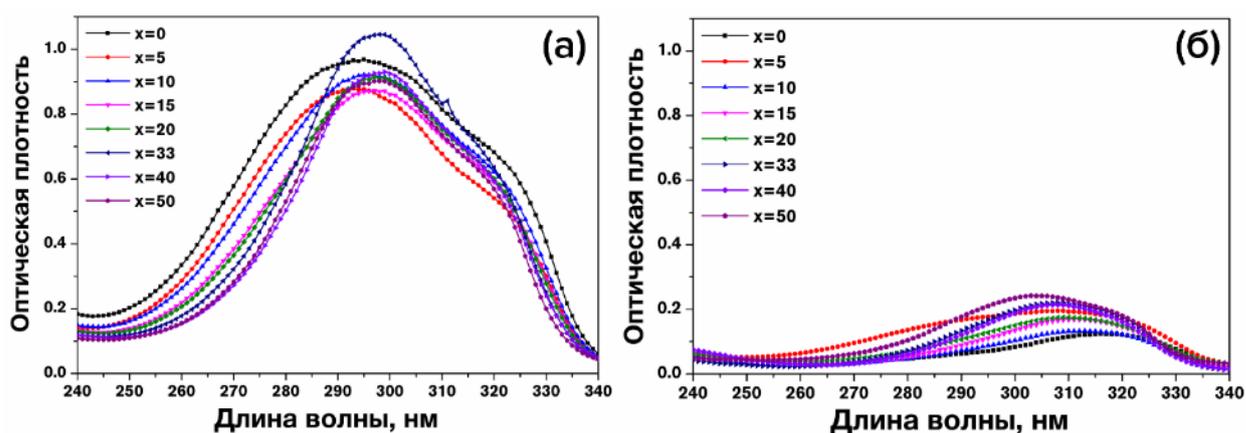


Рис. 23. УФ-спектры растворов ацетилацетонатов (а) и алкоксиацетилацетонатов (б) циркония и иттрия с соотношением металлов, необходимых для синтеза оксидов $ZrO_2-xY_2O_3$ (где $x = 0-50$ мол.%)

Влияние состава координационной сферы в синтезированных гетеролигандных координационных соединения на их реакционную способность, а также влияние соотношения металлов на кинетику изменения реологических свойств растворов данных комплексов изучалось с помощью ротационной вискозиметрии. Так, при добавлении к 14 мл каждого из

полученных растворов гидролитически активных гетеролигандных координационных соединений по 2,7 мл гидролизующего раствора (30 об.% $\text{H}_2\text{O}/70$ об.% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) инициировались процессы гидролиза и поликонденсации, что сопровождалось увеличением значения динамической вязкости.

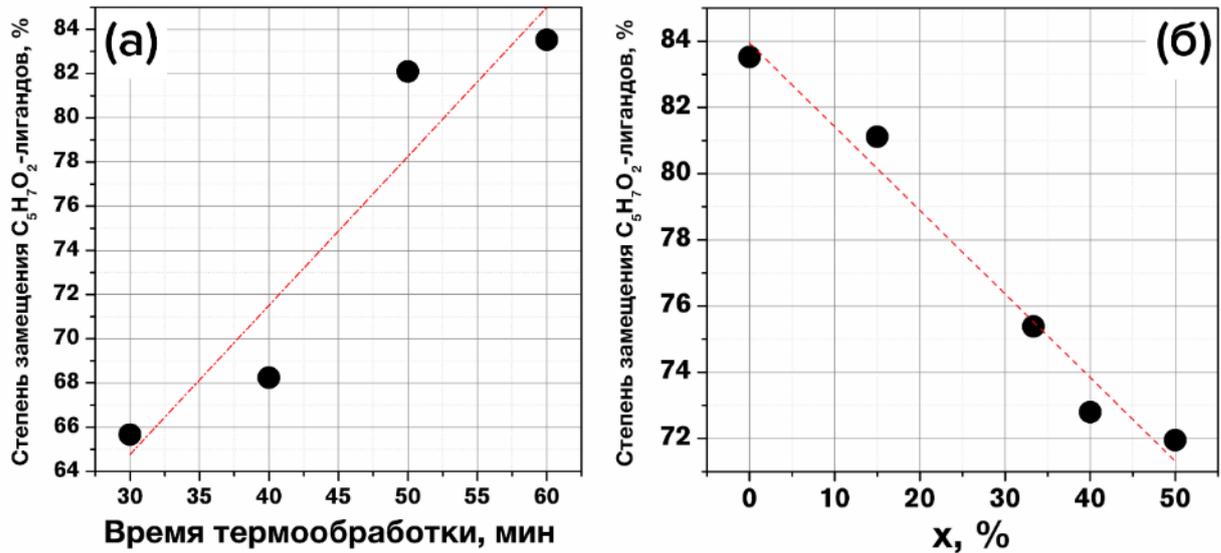


Рис. 24. Зависимость степени замещения хелатного лиганда на алкокси-фрагмент от времени термообработки растворов $[\text{Zr}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_4]$ в изоамиловом спирте (а) и от содержания в растворах, необходимых для синтеза оксидов $\text{ZrO}_2-x\text{Y}_2\text{O}_3$ (где $x = 0-50$ мол.%), $[\text{Y}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3]$ (б)

Анализ процесса изменения реологических свойств раствора алкоксиацетилацетонатов циркония, имеющих различный состав координационной сферы, в ходе их гидролиза и поликонденсации наглядно отражает существенное влияние степени экранирования центрального атома на реакционную способность комплексов при взаимодействии с водой. Так, при степени замещения $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ -лигандов на алкоксильные фрагменты на уровне 66–68% (время термообработки раствора ацетилацетоната циркония в изоамиловом спирте 30–40 минут) заметного увеличения динамической вязкости в течение 60 минут не произошло (рис. 25).

Дальнейшее увеличение степени замещения лигандов до 80–82% (50 мин термообработки раствора) приводит к повышению реакционной

способности комплексов – за 60 мин значение динамической вязкости раствора почти в 2 раза (с 6 до 10 сП). Последующее снижение степени экранирования центрального атома за счёт увеличения доли алкоксильных групп в координационной сфере (степень замещения $C_5H_7O_2$ -лигандов 83,5–84%) ещё более существенно повышает реакционную способность комплексов – в ходе гидролиза и поликонденсации значение динамической вязкости за 60 мин увеличилось более чем в 7 раз (до 45 сП), что видно на рис. 25 (а).

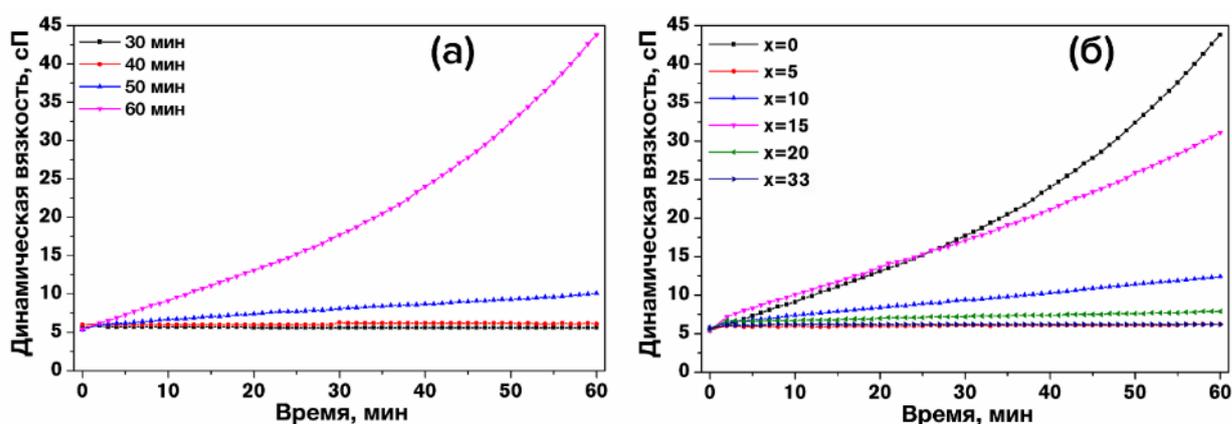


Рис. 25. Зависимость динамической вязкости от времени алкоксоацетиацетоната циркония с разной степенью термообработки в изоамиловом спирте (а) и алкоксоацетилацетонатов циркония-иттрия, необходимых для синтеза оксидов $ZrO_2-xY_2O_3$ (где $x = 0-33$ мол.%) с временем термообработки 60 мин (б)

В результате исследования также установлено, что увеличение содержания комплексов иттрия в растворе влияет на процесс гелеобразования нелинейно. В частности, увеличение содержания Y_2O_3 до 5% существенно замедляет процесс. Дальнейшее увеличение его концентрации до 10 и 15% приводит к ускорению процесса поликонденсации, после чего рост содержания комплексов иттрия снова приводит к подавлению процесса гелеобразования (рис. 25 б). Таким образом, нами предположено, что в связи с наличием молекул воды в структуре используемого на первом этапе эксперимента ацетилацетоната иттрия они также участвуют в процессе гидролиза и поликонденсации. При достижении содержания комплексов иттрия $>15\%$ выявляется подавление процесса гелеобразования. На основании

полученных данных для дальнейшего синтеза тонких плёнок $ZrO_2-xY_2O_3$, а также оксидных систем CeO_2-xZrO_2 и TiO_2-xZrO_2 выбраны растворы прекурсоров с временем термообработки в изоамиловом спирте равным 60 мин, из-за их большей гидролитической активности.

Процесс гидролиза и поликонденсации синтезированных комплексов также контролировался с помощью ИК-спектроскопии. В результате на ИК-спектрах появились полосы поглощения, относящиеся к колебаниям ОН-групп в составе формирующейся полимерной сетки гелей. В ИК-спектрах полученных растворов по мере термической обработки наблюдается появление двойных полос поглощения в области $1700-1750\text{ см}^{-1}$ (рис. 26), относящихся к колебаниям карбонильных функциональных групп побочных продуктов – ацетона и сложного эфира. При этом сохраняются характеристичные полосы поглощения, связанные с колебаниями координированных β -дикетонатных лигандов с максимумами при $1518-1530\text{ см}^{-1}$ (батохромный сдвиг) и при $1616-1593\text{ см}^{-1}$ (гипсохромный сдвиг).

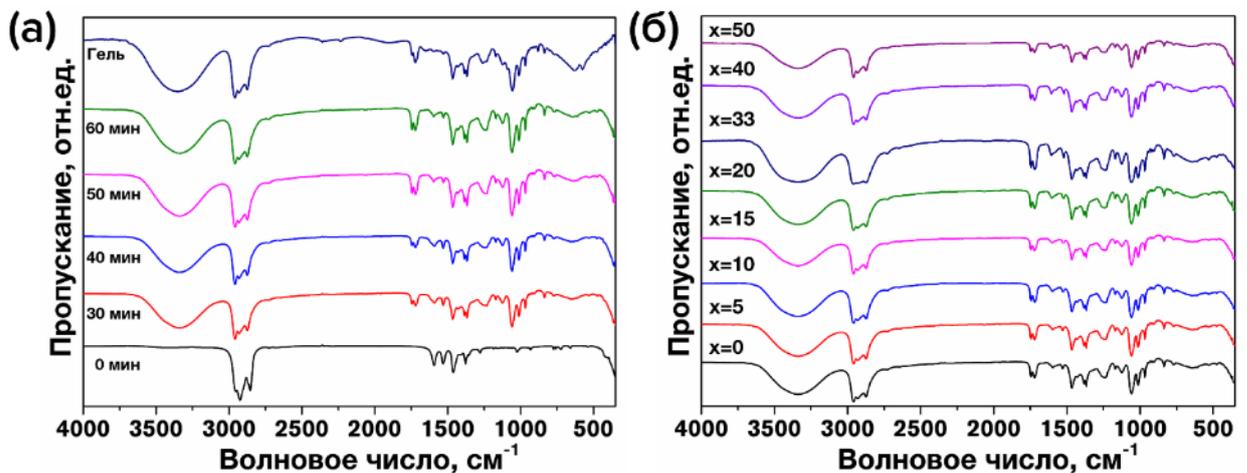


Рис. 26. ИК-спектры $[Zr(O_2C_5H_7)_4]$ с разным временем термообработки в изоамиловом спирте (б) и растворов алкоксацетилацетонатов циркония-иттрия, необходимых для синтеза оксидов $ZrO_2-xY_2O_3$ (где $x = 0-50$ мол.%) с временем термообработки 60 мин

На рис. 27 представлены данные ДСК/ТГ-анализа. Как видно из рис. 27 (а) основная потеря массы происходит при $\sim 550^\circ\text{C}$, которая составляет 34 и 35% для $ZrO_2-xY_2O_3$ (где $x = 40$ и 50 мол.%, соответственно) и 25–28%

для ксерогелей других составов. Суммарная потеря массы ксерогелей после нагрева до 1000°C равна 40.8% (для $x = 40$ и 50 мол.%) и 28.8–32.1% для других составов. Потеря массы сопровождается несколькими экзо-эффектами, как это видно из рис. 27 (б). До завершения основного процесса потери массы (550°C) для ксерогелей всех составов характерен экзо-эффект при $351\text{--}370^{\circ}\text{C}$ (в зависимости от состава), который относится к пиролизу и частичному окислению органических фрагментов, а также экзо-эффект при $450\text{--}517^{\circ}\text{C}$ (в зависимости от состава, для индивидуального ZrO_2 – самый интенсивный), который относится к окислению углерода, образовавшегося в процессе пиролиза органических соединений. Процессы окисления сопровождаются кристаллизацией оксидов. В области больших температур также присутствует один экзо-эффект при $819\text{--}907^{\circ}\text{C}$ (который сопровождается потерей массы), который относится к окислению капсулированного углерода.

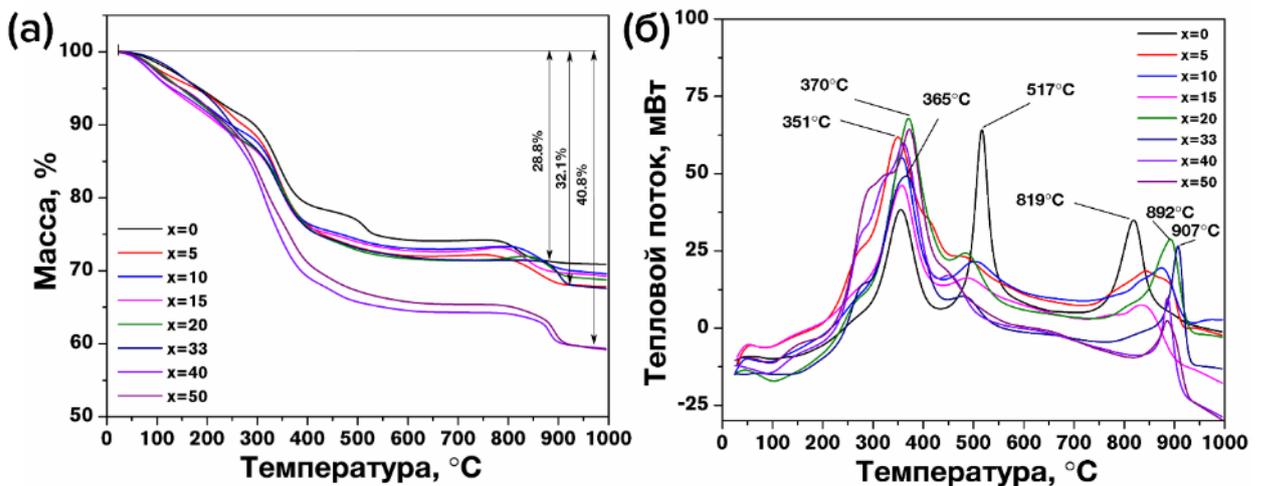


Рис. 27. Термическое поведение гидролизованных влагой воздуха ксерогелей (с целевым содержанием оксидов $\text{ZrO}_2\text{-}x\text{Y}_2\text{O}_3$, где $x = 0\text{--}50$ мол.%): ТГ- (а) и ДСК-кривые (б)

Для изучения влияния условий термообработки плёнок на сенсорные свойства по аналогичной методике с применением метода dip-coating получены однослойные плёнки $\text{ZrO}_2\text{-}x\text{Y}_2\text{O}_3$ (где $x = 8$ мол.%) [213], кристаллизованные при температурах 500, 750 и 1000°C в течении 1 ч. На

рис. 28 представлены Раман-спектры плёнок 8YSZ, кристаллизованных при 500, 750 и 1000°C в течении 1 ч.

Для плёнки, кристаллизованной при 500°C, наблюдается 6 характерных мод тетрагональной фазы при 267, 307, 339, 392, 540, 615 см^{-1} [214]. Данные моды малоинтенсивные, что связано с наличием дефектов в кристаллической структуре (кислородных вакансий), которые образовались в результате кристаллизации твёрдого раствора YSZ. Для плёнки 8YSZ, кристаллизованной при 750°C, наблюдается лишь 5 характерных Раман-мод при 249, 309, 366, 498 и 632 см^{-1} , которые также характерны для t -ZrO₂.

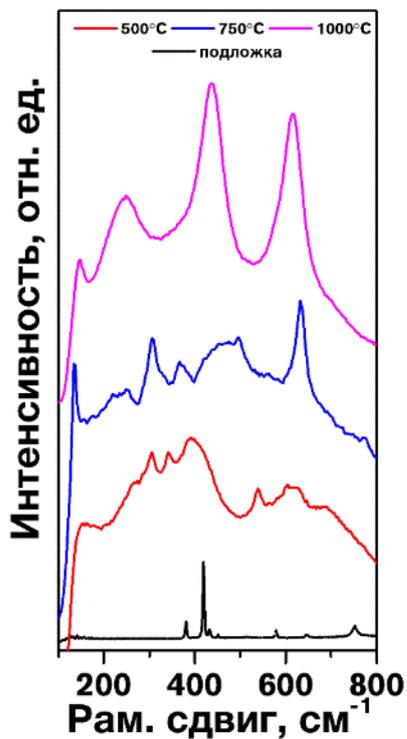


Рис. 28. Раман-спектры плёнок оксидов $\text{ZrO}_2-x\text{Y}_2\text{O}_3$ (где $x=8$ мол.%) с различной температурой кристаллизации и подложки Al_2O_3

Стоит отметить, что некоторые полосы сдвинуты в сторону больших значений Рамановского сдвига (за исключением моды при 249 см^{-1}). Наибольшая интенсивность наблюдается у моды при 632 см^{-1} (в отличие от пленки, кристаллизованной при 500°C), которая характерна для фаз t' , t'' и c . Эти изменения говорят о том, что при температуре 750°C начинает образовываться метастабильная t' фаза YSZ [214]. Для плёнки, кристаллизованной при 1000°C, наблюдаются лишь три характерные Раман-моды при 249, 439 и 617 см^{-1} . Первые две моды характерны для тетрагональной фазы, а последняя для кубической; в целом, такой набор полос характерен для t'' фазы. Наибольшей интенсивностью обладает мода при 439 см^{-1} , что

является нетипичным при образовании твердых растворов YSZ. Это может быть связано с тем, что между плёнкой 8YSZ и подложкой из Al_2O_3 происходит взаимодействие и катионы алюминия встраиваются в решетку YSZ. Данный вывод можно сделать на том основании, что наиболее интенсивная мода валентного колебания Al–O в кристаллической решетке

корунда лежит при 419 см^{-1} [209] (рис. 28), что находится в непосредственной близости от самой интенсивной полосы плёнки 8YSZ, кристаллизованной при 1000°C .

На представленных микрофотографиях СЭМ (рис. 29) видно, что с увеличением температуры термообработки от 500 до 1000°C микроструктура плёнок изменяется от плотной (а) до пористой (в).

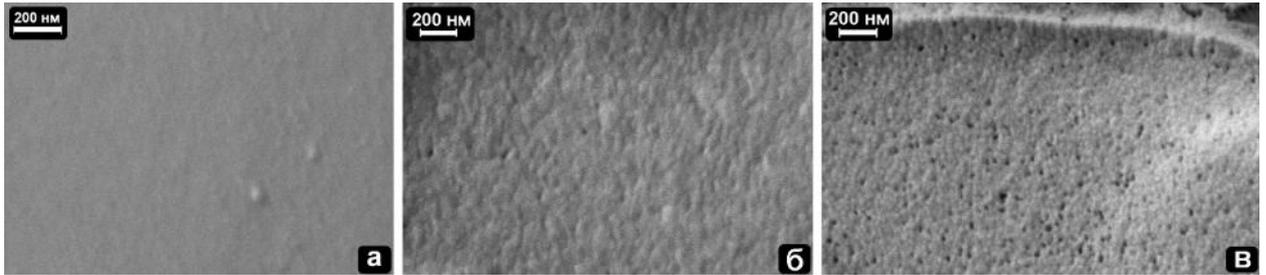


Рис. 29 Микрофотографии (СЭМ) плёнок $\text{ZrO}_2\text{-xY}_2\text{O}_3$ (где $x = 8$ мол.%), кристаллизованных при 500°C (а), 750°C (б) и 1000°C (в) в течении 1 ч

Плёнка 8YSZ с температурой термообработки 500°C показала резистивный отклик ($R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$) на 20% кислород, лишь при температуре 450°C равный 1.01, который едва различим на уровне фона сигнала. Плёнки с температурами термообработки 750 и 1000°C показали резистивный отклик ($R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$) на 20% кислород при температуре 350°C равный 1.02 и 1.03, который также едва различим на уровне фона сигнала. Однако, при рабочей температуре 400°C удалось зафиксировать стабильный резистивный отклик на 20% O_2 равный 1.03 и 1.10 для плёнок кристаллизованных при 750 и 1000°C , соответственно. На рис. 30 представлены экспериментальные данные (после вычета базовой линии) при детектировании 20%

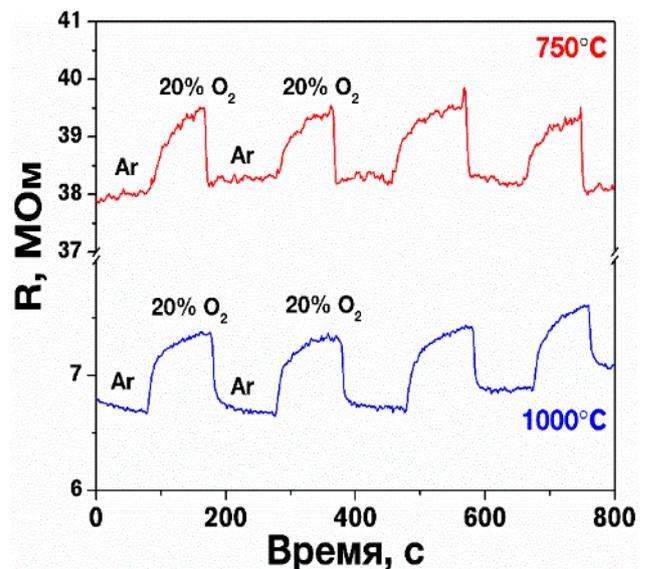


Рис. 30. Экспериментальные данные по детектированию 20% кислорода при рабочей температуре 400°C тонкой плёнки 8YSZ с условиями термообработки 750 и 1000°C

кислорода при рабочей температуре 400°C. На основании полученных данных, а также данных термического анализа ксерогелей других составов выбраны следующие условия кристаллизации: 750°C, 1 ч. При более низкой температуре (500°C) не достигается необходимых сенсорных характеристик, что может быть связано с недостаточной степенью кристалличности продуктов, а при 1000°C происходит взаимодействие тонкой плёнки 8YSZ с материалом подложки, что видно из данных Раман-спектроскопии.

Тонкие пленки растворов прекурсоров, содержащих Zr и Y, методом dip-coating со скоростью погружения и извлечения 1 мм/с наносили на поверхность поликристаллических Al_2O_3 -подложек с платиновыми встречно-штыревыми электродами и микронагревателем. Далее, как было показано ранее [213], в объеме тонких пленок за счет влаги воздуха инициировались процессы самосборки при гидролизе и поликонденсации с образованием связнодисперсной системы. После этого образцы подвергали ступенчатой сушке в интервале 22–50°C, в результате чего завершался процесс синерезиса геля и формировались покрытия ксерогелей.

После образования плёнок ксерогеля с целью кристаллизации оксидных покрытий образцы подвергались термической обработке на воздухе. Для этого выбраны оптимальные условия (750°C с выдержкой в течение 1 ч на воздухе), позволяющие произвести полную кристаллизацию оксидных покрытий. Для изучения влияния количества нанесенных слоёв на их газочувствительные свойства после проведения измерительных экспериментов по изучению чувствительности к газам на датчик наносился 2 и 3 слой по аналогичной методике. Таким образом, с целью изучения влияния содержания Y_2O_3 на фазовый состав, микроструктуру, дисперсность, электрофизические и газочувствительные свойства ZrO_2 получены тонкие плёнки состава $ZrO_2-xY_2O_3$ (где $x = 0, 5, 10, 15, 20, 33, 40, 50$ мол.%).

Так как в качестве материала подложки для нанесения 2D-наноматериалов использовался поликристаллический оксид алюминия (средняя арифметическая шероховатость 0,4 мкм), то изучение фазового

состава тонких плёнок с помощью РФА затруднено из-за слабых рефлексов тонкоплёночных наноматериалов на фоне подложки. Для изучения фазового состава методом РФА в широком диапазоне 2Θ получены порошки указанных составов из растворов прекурсоров, используемых для нанесения тонких плёнок. Кристаллизации оксидных порошков, как и в случае тонких плёнок, проводилась при термообработке ксерогелей на воздухе при 750°C в течение 1 ч.

Как видно из рис. 31 (а), полученный порошок диоксида циркония в основном состоит из моноклинной фазы ($\sim 74\%$), которой сопутствует примесь тетрагональной или кубической. При допировании ZrO_2 оксидом иттрия в диапазоне концентраций 5–50 мол.% наблюдается формирование тетрагональной или кубической фаз, которые в виду высокодисперсного состояния затруднительно различить данным методом.

Для более подробного изучения кристаллической структуры полученных оксидных пленок проведен РФА их поверхности в характеристическом интервале 2θ ($28\text{--}32^\circ$), включающим наиболее интенсивный рефлекс, с более длительным накоплением сигнала в точке (2.0 с). По полученным рентгенограммам (рис. 31 б) можно судить о тонкоплёночной структуре полученных материалов. На фоне отражений подложки Al_2O_3 видны слабоинтенсивные рефлексы оксидных покрытий. По мере увеличения содержания оксида иттрия наблюдается смещение рефлексов в сторону меньших углов, а их ширина растёт, что говорит об образовании более высокодисперсных покрытий.

Для дополнительного изучения фазового состава порошков и тонких наноструктурированных плёнок состава $\text{ZrO}_{2-x}\text{Y}_2\text{O}_3$ использована спектроскопия комбинационного рассеяния.

Раман-спектр порошка индивидуального ZrO_2 содержит пятнадцать Раман-мод: семь A_g (180, 190, 308, 348, 478, 562, 640 см^{-1}) и семь B_g (223, 224, 383, 504, 539, 618, 755 см^{-1}), относящихся к $m\text{-ZrO}_2$, и одной малоинтенсивной

E_g (268 cm^{-1}), относящейся к $t\text{-ZrO}_2$, как это видно на рис. 32 (а). Данные хорошо согласуются с результатами РФА (рис. 31).

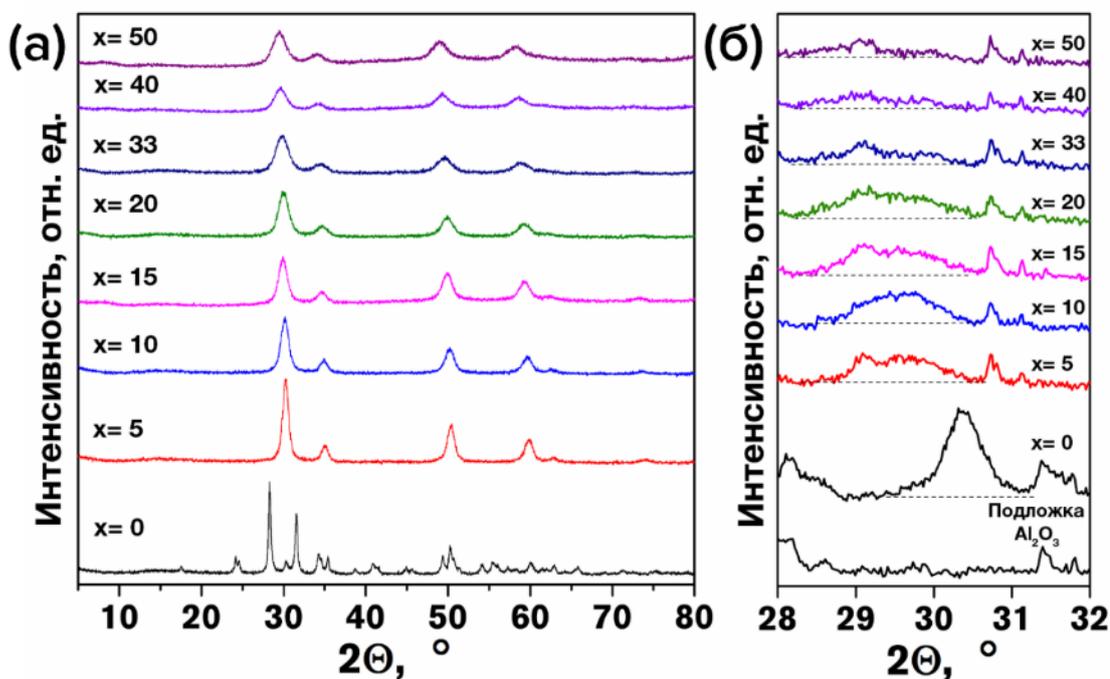


Рис. 31. Рентгенограммы порошков (а) и плёнок (б) оксидов $\text{ZrO}_2-x\text{Y}_2\text{O}_3$
(где $x = 0-50$ мол.%)

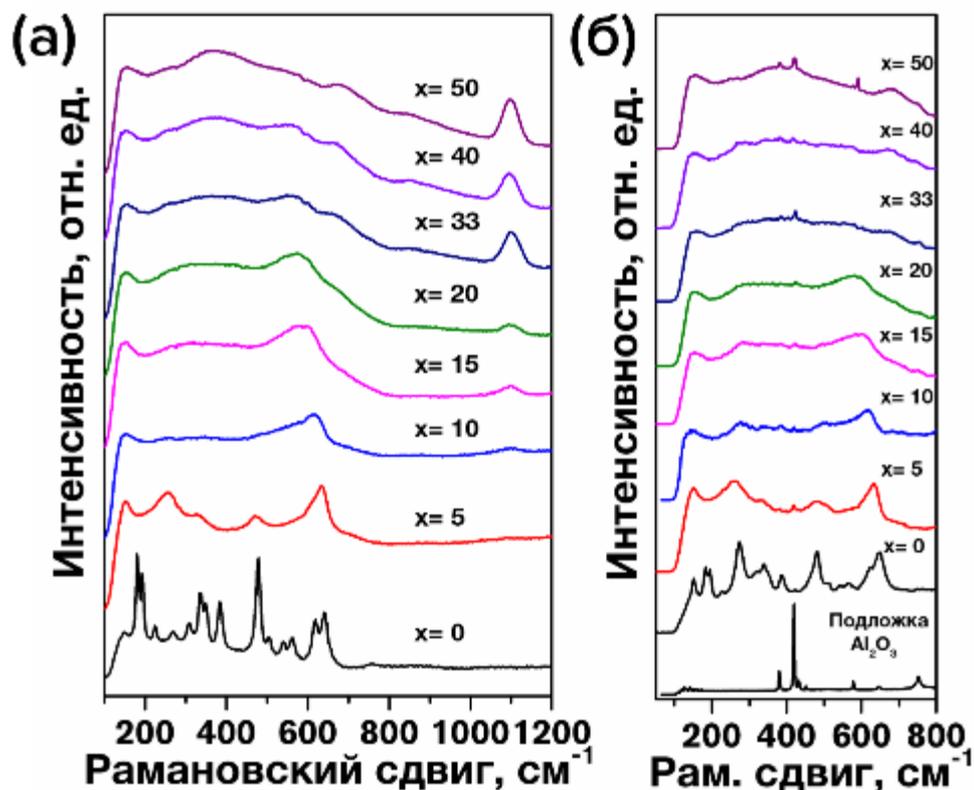


Рис. 32. Раман-спектры порошков (а) и плёнок (б) оксидов $\text{ZrO}_2-x\text{Y}_2\text{O}_3$
(где $x = 0-50$ мол.%)

Литературные данные показывают, что теория групп приписывает для тетрагонального ZrO_2 или YSZ наличие шести Раман-мод (одной A_{1g} , трёх E_g и двух B_{1g}), тогда как кубическая фаза показывает наличие одной Раман-моды F_{2g} ($\sim 600 \text{ см}^{-1}$), а некоторые моды для тетрагональной фазы могут отсутствовать. При увеличении содержания оксида иттрия интенсивность шести полос уменьшается непрерывно, а при 10–11 мол.% Y_2O_3 [59] они полностью исчезают. Yashima и соавторы показали, что величина отношения между модами ~ 470 и 630 см^{-1} связана с перестройкой позиции кислорода, приводящей к образованию кубической флюоритной кристаллической решетки. В диапазоне 10–11 мол.% Y_2O_3 это отношение стремится к нулю, что объясняется переходом из тетрагональной в кубическую модификацию, что у данных авторов хорошо согласовалось с SXRД анализом [214, 215].

В нашем случае образец состава 5 мол.% Y_2O_3 показал наличие четырёх Раман-мод: одной A_{1g} (630 см^{-1}), двух E_g (257 и 470 см^{-1}) и одной B_{1g} (330 см^{-1}) (рис. 32 а). По наличию такого количества характерных полос можно говорить об образовании фазы t' . Полное исчезновение характерных для t' полос происходит только при 15 мол.% Y_2O_3 . При 10 мол.% Y_2O_3 наблюдаются слабоинтенсивные полосы при 257 , 330 и 470 см^{-1} , характерные для тетрагональной структуры, а также интенсивная полоса при 610 см^{-1} , которая характерна для кубической фазы. Такой набор полос, а также их интенсивность описывается в литературе и характерна для t'' . Рамановский сдвиг при 630 (для 5 мол.% Y_2O_3) или 610 см^{-1} (для 10 мол.% Y_2O_3) относится к валентному колебанию связи $Zr-O$, характерный как для t' , так и для t'' или c , поэтому является структурно-независимым [214].

Граница перехода t'' в c является дискуссионным вопросом и главным образом зависит от условий синтеза и последующей термической обработки. Так, в литературе сообщается, что при переходе от t'' к c происходит уширение мод при 630 и 470 см^{-1} . При 470 см^{-1} для t'' полоса более выпуклая, как и в нашем случае. Полностью стабилизированная кубическая решетка может образовываться при 18 мол.% Y_2O_3 , а при 15–16.5% может образовываться t'' ,

подобная кубической фазе, но со смещенными O^{2-} ионами, как в тетрагональной фазе (t и t') [214].

По данным Yashima, полный переход из тетрагональной в кубическую кристаллическую решетку происходит в том случае, когда отношение полос при 630 и 470 cm^{-1} равно нулю (рис. 32 а). Таким образом можно сделать вывод, что в нашем случае это происходит при 15 мол.% Y_2O_3 и можно говорить о полной стабилизации кубической модификации для данного состава.

По мере увеличения содержания Y_2O_3 в кристаллической решетке диоксида циркония происходит образование большего количества кислородных вакансий, которые влияют на длину и энергию связи Zr–O. Кислородные вакансии концентрируются рядом с атомами циркония, а не иттрия. Увеличение содержания оксида иттрия в решетке приведет к увеличению концентрации кислородных вакансий, в результате чего концентрация восьмикратно координированного циркония уменьшится, а семикратно – увеличится. Изменение кратности координации с восьми до семи увеличит длину связи между цирконием и семью ионами кислорода, что объясняется увеличением энергии связи при уменьшении отношения ZrO_8/ZrO_7 [57, 59, 60, 214, 215]. Эти изменения влияют на структурные перестроения в кристаллической решетке ZrO_2 , следствием чего будет наблюдаться Рамановский сдвиг в область низких частот, а также уширение характерных полос, что является индикатором образования твердых растворов с более дефектной структурой.

Интенсивная полоса рамановского сдвига E_g для t' и F_{2g} для t'' , относящаяся к валентным колебаниям связи Zr–O, присутствует во всех образцах, содержащих Y_2O_3 . Как видно из рис. 32 (а), с увеличением Y_2O_3 наблюдается её смещение в область низких частот от 630 (5 мол.% Y_2O_3) до 560 cm^{-1} (40 мол.% Y_2O_3). Для состава 50 мол.% Y_2O_3 эта полоса практически не видна, зато очень отчетливо прослеживается полоса при 370 cm^{-1} , которая относится к валентным колебаниям связи Y–O, судя по литературным данным

[216]. Наличие этой полосы начинает наблюдаться с 15 мол.% Y_2O_3 , а становится хорошо заметной и более интенсивной при 20 мол.% Y_2O_3 , что хорошо согласуется с теоретическими данными по расчетам νDOS , используя DFT [59].

Абсолютная растворимость Y_2O_3 в ZrO_2 обсуждается в литературе. Начало границы образования $Zr_3Y_4O_{12}$ относится к 25–33 мол.% Y_2O_3 . Судя по имеющимся теоретическим [59] и экспериментальным [217] литературным данным, говорить об образовании $Zr_3Y_4O_{12}$ в нашем случае можно, начиная с 33 мол.% Y_2O_3 . В диапазоне 33–50 мол.% Y_2O_3 интенсивность рамановских полос при 370 см^{-1} (валентные колебания связи $Y-O$) больше или равна интенсивности при 560 см^{-1} (валентные колебания связи $Zr-O$), что может быть индикатором образования фазы $Zr_3Y_4O_{12}$.

Для составов с 10–50 мол.% Y_2O_3 на Раман-спектрах появляется полоса при 1097 см^{-1} , интенсивность которой изменяется в зависимости от дисперсности порошков. Авторы [218] объясняют это размерным эффектом. При уменьшении среднего размера частиц интенсивность данной моды увеличивается, при этом смещение пика не наблюдается, данная мода – структурно независимая.

Таким образом, в полученных порошках составов $ZrO_{2-x}Y_2O_3$ (где $x = 0, 5, 10, 15, 20, 33, 40, 50$ мол.%) при увеличении содержания Y_2O_3 происходят фазовые превращения $m(x = 0) \rightarrow t'(x = 5) \rightarrow t''(x = 10) \rightarrow c(x = 15) \rightarrow r(x \geq 33)$.

После анализа Раман-спектров порошков и установления фазового состава всех образцов рассчитаны параметры кристаллической решётки (таблица 8) с применением полнопрофильного анализа. По мере увеличения содержания Y_2O_3 наблюдается уменьшение среднего размера кристаллитов с 52 (для индивидуального ZrO_2) до 6 нм (для 50 % $Y_2O_3-ZrO_2$).

На рис. 32 (б) представлены Раман-спектры полученных тонких плёнок состава $ZrO_{2-x}Y_2O_3$ (где $x = 0, 5, 10, 15, 20, 33, 40, 50$ мол.%), а также спектр подложки Al_2O_3 . Для подложки $\alpha-Al_2O_3$ с кристаллической решеткой корунда

[209] наблюдается семь мод: пять мод E_g при 380, 431, 450, 578, 751 см^{-1} и две моды A_{1g} при 419 и 648 см^{-1} . На некоторых спектрах тонких плёнок проявляются полосы, относящиеся к подложке – в основном это три наиболее интенсивные моды с максимумами при 380, 419 и 751 см^{-1} .

Таблица 8. Свойства порошков $\text{ZrO}_2-x\text{Y}_2\text{O}_3$ (где $x = 0-50$ мол.%)

x = мол.%	Фаза	Простр. группа	Параметры решетки, Å	V, Å³	L, нм	R_{wp}	D_{ср}, нм
0	<i>m+t</i>	<i>p21/a + p42/nmc</i>	$a=5.301(90), b=5.188(40)$ $c=5.136(20)$ $a=3.594(40)$ $c=5.140(15)$	139.517(30) 66.420(27)	52.1(5)	7.04	57±7
5*	<i>t'</i>	<i>P42/nmc</i>	-	-	16.0(7)	-	25±4
10*	<i>t''</i>	<i>P42/nmc</i>	-	-	11.3(5)	-	27±4
15	<i>c</i>	<i>Fm-3m</i>	$a=5.165(20)$	137.80(10)	9.2(3)	6.19	21±3
20	<i>c</i>	<i>Fm-3m</i>	$a=5.182(80)$	139.160(15)	9.0(5)	6.92	21±3
33	<i>r</i>	<i>R-3</i>	$a=9.757(23), c=8.881(22)$	732.2(39)	7.4(2)	6.11	20±2
40	<i>r</i>	<i>R-3</i>	$a=9.776(29), c=8.904(25)$	736.9(48)	6.8(1)	6.40	18±2
50	<i>r</i>	<i>R-3</i>	$a=9.792(57), c=9.115(57)$	757(10)	6.0(2)	5.62	18±3

* – для данных составов не удалось корректно рассчитать параметры кристаллических решеток по полученным рентгенограммам

Раман-спектр тонкой плёнки индивидуального ZrO_2 схож с Раман-спектром соответствующего порошка. За исключением полос, относящихся к подложке, наблюдается тринадцать Раман-мод: шесть A_g (180, 190, 348, 478, 562, 640 см^{-1}) и шесть B_g (223, 224, 383, 504, 539, 618 см^{-1}), относящихся к *m-ZrO₂* и одной E_g (268 см^{-1}), относящейся к *t-ZrO₂*. В отличие от порошков в тонких плёнках E_g мода более интенсивная, что свидетельствует о большем содержании тетрагональной фазы (*t*) по сравнению с порошком. Также отсутствуют полосы фазы *m-ZrO₂* A_g (308 см^{-1}) и B_g (755 см^{-1}), которые перекрываются более интенсивными модами E_g (268 и 751 см^{-1}), которые относятся к *t-ZrO₂* и подложке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, соответственно.

Раман-спектры плёнок, содержащих Y_2O_3 от 5 до 50 мол.%, практически полностью соответствуют спектрам порошков за исключением

плёнки состава 10% $Y_2O_3-ZrO_2$, по сравнению с порошком для которой наблюдается более интенсивные моды при 257, 330 и 470 cm^{-1} . Это может говорить о том, что в тонких плёнках данного состава кристаллизация метастабильной фазы $t''-ZrO_2$ проходит более интенсивно.

Таким образом в тонких плёнках (как и в порошках) составов $ZrO_2-xY_2O_3$ (где $x = 0, 5, 10, 15, 20, 33, 40, 50$ мол.%) при увеличении содержания Y_2O_3 происходят фазовые превращения $m(x = 0) \rightarrow t'(x = 5) \rightarrow t''(x = 10) \rightarrow c(x = 15) \rightarrow r(x \geq 33)$.

Микроструктура и дисперсность полученных порошков и покрытий изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В целом плёнки и порошки имеют схожую пористую микроструктуру. Порошки являются более агрегированными и имеют больший средний размер частиц по сравнению с тонкими плёнками. Микрофотографии поверхности тонких плёнок $ZrO_2-xY_2O_3$ представлены на рис. 33.

Для порошков и тонких плёнок индивидуального ZrO_2 наблюдается наибольший размер частиц, который составляет 57 ± 7 и 38 ± 4 нм, соответственно (таблица 8 и 9). При допировании 5 мол.% Y_2O_3 происходит уменьшение среднего размера частиц до 25 ± 4 и 19 ± 3 нм для порошков и плёнок соответственно, что связано с изменением фазового состава и стабилизацией кристаллической решётки t' . Дальнейшее увеличение содержания Y_2O_3 до 10 мол.% приводит к образованию фазы t'' и незначительному уменьшению размера частиц. Стабилизация $c-ZrO_2$ начинается происходить при 15 мол.% Y_2O_3 , что приводит к дальнейшему уменьшению среднего размера частиц до 21 ± 3 и 17 ± 2 нм для порошков и плёнок, соответственно. В диапазоне 33–50 мол.% Y_2O_3 начинается формироваться фаза $Zr_3Y_4O_{12}$ и продолжается уменьшение среднего размера частиц. Материалы состава 50 мол.% Y_2O_3 состоят из агломератов длиной 30–100 нм, сформированных из отдельных частиц со средним размером 18 ± 3 и 13 ± 1 для порошков и плёнок, соответственно.

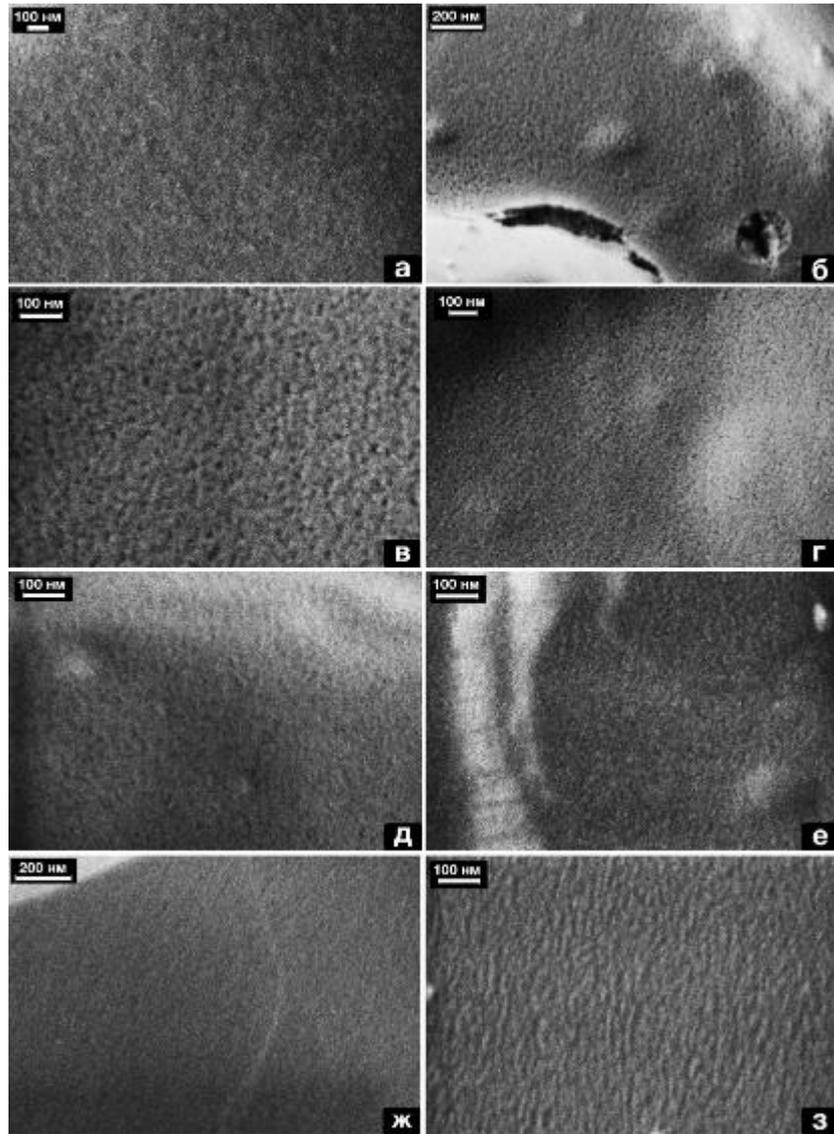


Рис. 33. Микрофотографии (СЭМ) тонких плёнок $ZrO_2-xY_2O_3$ (где $x = 0$ (а), 5(б), 10(в), 15(г), 20(д), 33(е), 40(ж), 50(з) мол.%)

Таблица 9. Свойства плёнок $ZrO_2-xY_2O_3$ (где $x = 0-50$ мол.%)

x = мол.%	Фаза	Простр. группа	D _{ср.} , нм	Отклик S ₁ на 20% O ₂			Отклик S ₃ на 1% H ₂		
				350°C	400°C	450°C	350°C	400°C	450°C
0	<i>m+t</i>	<i>p21/a + p42/nmc</i>	38 ± 4	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
5	<i>t'</i>	<i>P42/nmc</i>	19 ± 3	1.02	1.02	1.02	1.00	1.00	1.00
10	<i>t''</i>	<i>P42/nmc</i>	19 ± 2	1.00	1.00	1.01	1.00	1.00	1.00
15	<i>c</i>	<i>Fm-3m</i>	17 ± 2	1.02	1.02	1.02	1.00	1.00	1.00
20	<i>c</i>	<i>Fm-3m</i>	17 ± 2	1.02	1.02	1.02	1.00	1.00	1.00
33	<i>r</i>	<i>R-3</i>	14 ± 2	1.03	1.03	1.03	1.16	1.16	1.16
40	<i>r</i>	<i>R-3</i>	16 ± 2	1.05	1.05	1.05	1.00	1.07	1.07
50	<i>r</i>	<i>R-3</i>	13 ± 1	1.09	1.09	1.09	1.00	1.13	1.13

Недостаточная сплошность оксидных покрытий всех составов после нанесения первого слоя в связи с большой шероховатостью подложек не позволила зафиксировать чувствительность ни к одному из газов-аналитов во всем диапазоне рабочих температур. После нанесения второго слоя наблюдалось снижение сопротивления оксидных плёнок. Наноструктурированная плёнка ZrO_2 не показала отклика ни к одному из газов-аналитов во всем температурном интервале даже при увеличении сплошности покрытия путём нанесения второго и третьего слоев. 2D-наноматериалы, содержащие 5–50 мол.% Y_2O_3 , показали небольшую чувствительность к большой концентрации кислорода, а для плёнок состава 33–50 мол.% Y_2O_3 также зафиксирована небольшая чувствительность к водороду. После нанесения третьего слоя наблюдались более низкие значения сопротивления по сравнению с двухслойными покрытиями, что никак не сказалось на сенсорных характеристиках: величина, время отклика, а также стабильность получаемого сигнала соответствовала свойствам двухслойных плёнок. Таким образом, достаточная для детектирования кислорода и водорода сплошность получаемых оксидных покрытий достигается при нанесении 2-х слоев.

Механизмы детектирования кислорода и водорода оксидами в системе ZrO_2 – Y_2O_3 напрямую связаны с изменением дефектной структуры при напуске того или иного газа-аналита. При замещении ионов Zr^{4+} катионами Y^{3+} появляется избыток отрицательных зарядов, который компенсируется возникновением кислородных вакансий ($V_o^{\bullet\bullet}$), что можно выразить уравнением (25).

Увеличение содержания оксида иттрия в системе приводит к повышению концентрации кислородных вакансий. Таким образом, при напуске кислорода будет происходить квазихимическая реакция со смещенным равновесием вправо между молекулами кислорода, которую

можно описать уравнением (17), итогом чего будет увеличение сопротивления оксидных плёнок при увеличении содержания кислорода в атмосфере.

Наличие междоузлий V_i^x в кристалле YSZ позволяет протекать следующей реакции при напуске водорода в газовой смеси:



в результате чего происходит снижение сопротивления оксидных плёнок и возможно зафиксировать отклик.

Протоны H_i^\bullet могут быть захвачены ионами кислорода, находящимися в нормальном узле решетки O_o^x , в соответствии с термодинамически выгодной [219] реакцией:



Таким образом, наличие различных дефектов в кристаллической структуре YSZ позволяет использовать данный материал в качестве тонкоплёночного компонента резистивных газовых сенсоров для детектирования кислорода и водорода.

У образцов составов, содержащих 5 и 10 мол.% Y_2O_3 и имеющих кристаллическую структуру t' и t'' , при напуске 20% O_2 наблюдалось снижение сопротивления. Данный процесс может быть объяснен тем, что в кристаллической структуре плёнки образуется недостаточное количество кислородных вакансий (в соответствии с реакцией (25)), позволяющих встраиваться молекулам кислорода в решетку кристалла. Процесс характеризуется образованием дополнительных электронов при увеличении содержания кислорода в газовой смеси, что может быть объяснено протеканием квазихимической реакции (17), где равновесие смещено влево.

С увеличением содержания Y_2O_3 с 15 мол.% (кубическая и $Zr_3Y_4O_{12}$ фазы) при напуске кислорода сопротивление увеличивается, что объясняется протеканием реакций в соответствии с уравнением (17) со смещенным равновесием вправо.

Образец состава $\text{ZrO}_2\text{--}10\% \text{Y}_2\text{O}_3$, имеющий метастабильную структуру t'' , показал наименьший отклик при 450°C , а при 400°C , отклик зафиксировать не удалось. Дальнейшее увеличение содержания Y_2O_3 способствует росту отклика (рис. 34 и таблица 9), что связано с увеличением дефектности структуры, характеризуемой большим количеством кислородных вакансий, что продемонстрировано при анализе Раман-спектров. Время отклика для всех образцов при рабочих температурах 400 и 450°C составило 20–22 секунды.

Увеличение содержания Y_2O_3 (начиная с 15%) в составе 2D-наноматериалов позволило снизить рабочую температуру детектирования кислорода до 350°C . При этом изменения величины, времени и формы отклика, а также стабильности получаемого сигнала не наблюдалось.

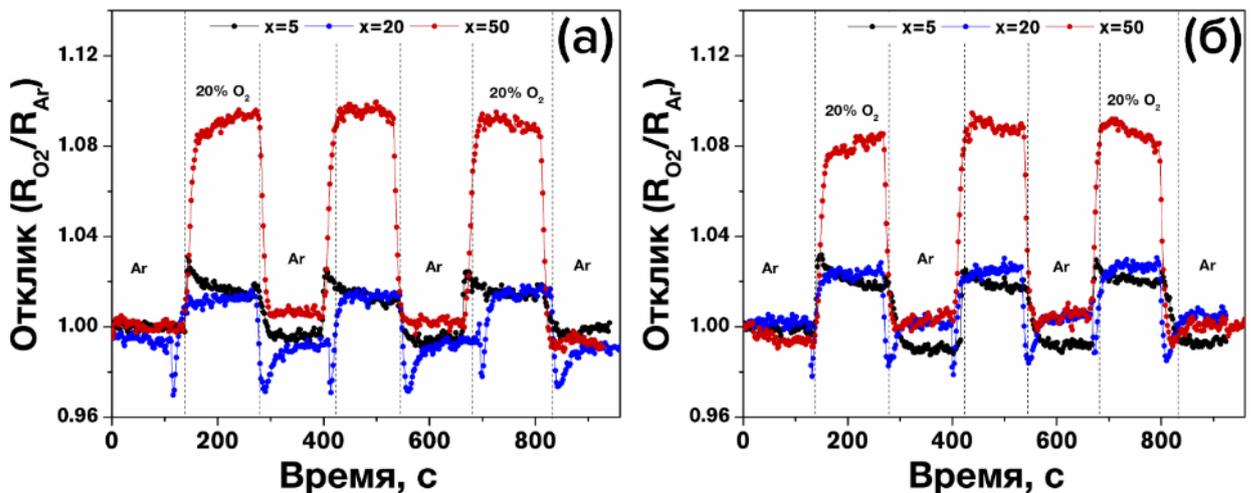


Рис. 34. Чувствительность тонких плёнок $\text{ZrO}_2\text{--}x\text{Y}_2\text{O}_3$ к 20% O_2 при 400°C (а) и 450°C (б)

Начиная с 33 мол.% Y_2O_3 , образцы, имеющие структуру $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$, показали резистивный отклик на 1% H_2 при рабочих температурах 400 и 450°C . Образцы, содержащие 5–20% Y_2O_3 , не показали чувствительности к водороду, что объясняется недостаточной концентрацией дефектов – междоузлий V_i^x , которые характерны для чистого Y_2O_3 , а также для соединений с большим содержанием Y_2O_3 , имеющих большее значение энергии активации реакции (39), характерной для YOOH .

При напуске 1% водорода наблюдалось снижение сопротивления (рис. 35), что стало следствием протекания реакций (3) и (4). Отклик $S_3 = R_0/R$ на 1% H_2 для плёнки, содержащей 33 мол.% Y_2O_3 , при рабочих температурах 350, 400 и 450°C составил 1.16. Увеличение содержания Y_2O_3 до 40 и 50 мол.% способствовало снижению величины отклика до 1.07 и 1.13, соответственно (таблица 9) и исчезновению отклика на 1% H_2 при 350°C. Время отклика на 1% H_2 во всем температурном интервале составило 12–16 секунд. При детектировании водорода, наблюдается дрейф сигнала после первого напуска газовой смеси, вероятно, это связано с тем, что реакция (38) в обратном направлении идёт медленнее. Молекулы водорода не успевают за время напуска базовой линии (воздух) десорбироваться из кристаллической решетки материала, из за чего возникает избыток электронов и дрейф величины сигнала.

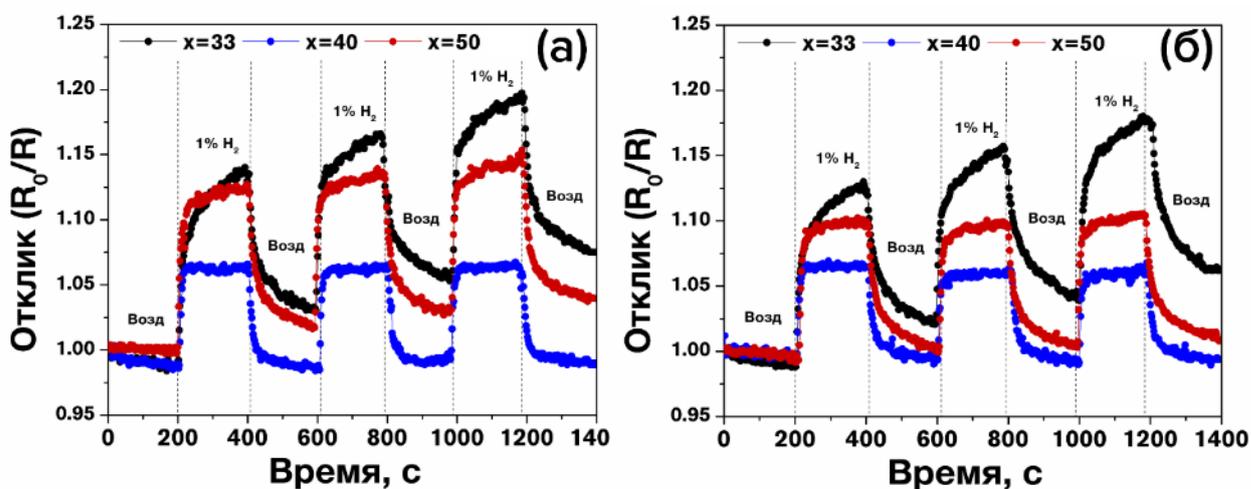


Рис. 35. Чувствительность тонких плёнок $ZrO_2-xY_2O_3$ к 1% H_2 при 400°C (а) и 450°C (б)

Выводы по разделу 3.1.

Таким образом, с использованием в качестве прекурсоров гетеролигандных комплексов состава $[M(O_2C_5H_7)_x(iOC_5H_{11})_y]$ ($M = Zr^{4+}$ и Y^{3+}) изучен процесс золь-гель синтеза высокодисперсных оксидов состава $ZrO_2-xY_2O_3$ (где $x = 0, 5, 10, 15, 20, 33, 40, 50$ мол.%) в виде нанопорошков и тонких плёнок. С помощью РФА и Раман-спектроскопии показано, что при

термообработке порошков и тонких плёнок ксерогелей при 750°C (1 ч) с увеличением содержания оксида иттрия происходят следующие превращения кристаллической решетки: $m(x = 0) \rightarrow t'(x = 5) \rightarrow t''(x = 10) \rightarrow c(x = 15) \rightarrow r(x \geq 33)$, сопровождающиеся уменьшением среднего размера частиц.

Показана перспективность применения полученных тонкопленочных оксидных наноструктур в качестве рецепторных материалов резистивных газовых сенсоров на кислород и водород при рабочих температурах 350–450°C. Данная технология позволяет значительно миниатюризировать рецепторные слои твердых электролитов, что может позволить уменьшить размер резистивных устройств по сравнению с другими типами сенсоров на основе твердых электролитов.

3.2. Получение золь-гель методом и исследование газочувствительных свойств плёнок в системе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

Синтез и анализ гидролитически активных гетеролигандных прекурсоров для получения оксидов $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 0, 5, 10, 20, 30, 50$ мол.%) осуществлялся по аналогичным методикам, описанным в предыдущих разделах. Время термообработки ацетилацетонатов церия и циркония в изоамиловом спирте составило 60 мин.

Снижение в УФ-спектрах интенсивности полосы поглощения координированной ацетилацетонатной группы с максимумом при ~ 285 нм позволило оценить степень замещения лигандов в комплексах $[\text{M}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x(\text{iOC}_5\text{H}_{11})]$ ($\text{M} = \text{Zr}^{4+}$ и Ce^{3+}), которая составила $\sim 50\%$.

В ИК-спектрах полученных растворов (рис. 36) после термической обработки в течении 60 мин наблюдается появление двойных полос поглощения в области $1700\text{--}1750$ cm^{-1} , относящихся к колебаниям карбонильных функциональных групп побочных продуктов – ацетона и сложного эфира. При этом сохраняются характеристичные полосы поглощения, связанные с колебаниями координированных β -дикетонатных

лигандов, с максимумами при $1518\text{--}1530\text{ см}^{-1}$ (батохромный сдвиг с ростом содержания церия) и при $1616\text{--}1593\text{ см}^{-1}$ (гипсохромный сдвиг).

На рис. 37 представлены данные ДСК/ТГ-анализа. Как видно из рис. 36 (а), основная потеря массы происходит при $\sim 289^\circ\text{C}$ (для $x = 50$ мол.%) и $\sim 308\text{--}334^\circ\text{C}$ (для ксерогелей других составов). При 1000°C потеря массы составляет 51.9% (для $x = 50$ мол.%) и $29.1\text{--}34.5\%$ (для ксерогелей других составов). Потеря массы сопровождается тепловым экзо-эффектом (рис. 37 б) с максимумом при $330\text{--}364^\circ\text{C}$ (в зависимости от состава). Данный тепловой эффект относится как к окислению и термолизу органических фрагментов, окислению углерода, так и к кристаллизации оксида. Экз-оэффект заканчивается при $289\text{--}364^\circ\text{C}$ вместе с завершением основной потери массы. Термограммы оксидных систем $\text{CeO}_2\text{--}x\text{ZrO}_2$ в значительной степени сходны. Для ксерогелей системы $\text{CeO}_2\text{--}x\text{ZrO}_2$ характерен один экзоэффект (для YSZ характерны 3 экзоэффекта, относящиеся к ступенчатому окислению продуктов), который включает в себя комплексное окисление как органических соединений, так и углерода (в т.ч. капсулированного), что может быть связано лучшей кислородной проводимостью при относительно невысоких температурах.

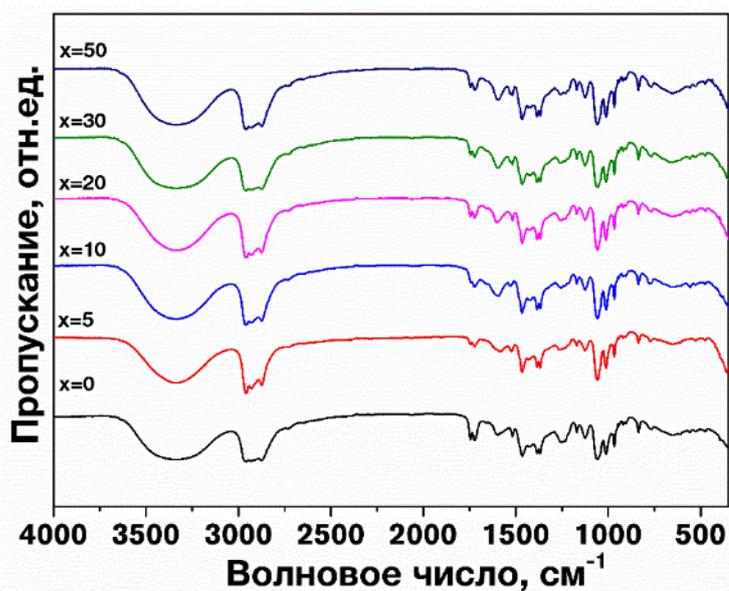


Рис. 36. ИК-спектры растворов алкоксоацетилацетонатов церия-циркония, необходимых для синтеза оксидов $\text{CeO}_2\text{--}x\text{ZrO}_2$ (где $x = 0\text{--}50$ мол.%), время термообработки 60 мин

На основании ДСК/ТГ-анализа, а также того, что проводимость по кислороду для индивидуального диоксида церия характерна при повышенных температурах (т.е. температура кристаллизации оксидов должна быть больше, чем рабочая температура сенсора) и судя по литературным данным выбрана оптимальная температура термообработки плёнок $\text{CeO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ (где $x = 0, 5, 10, 20, 30, 50$ мол.%) с целью кристаллизации, равная 500°C .

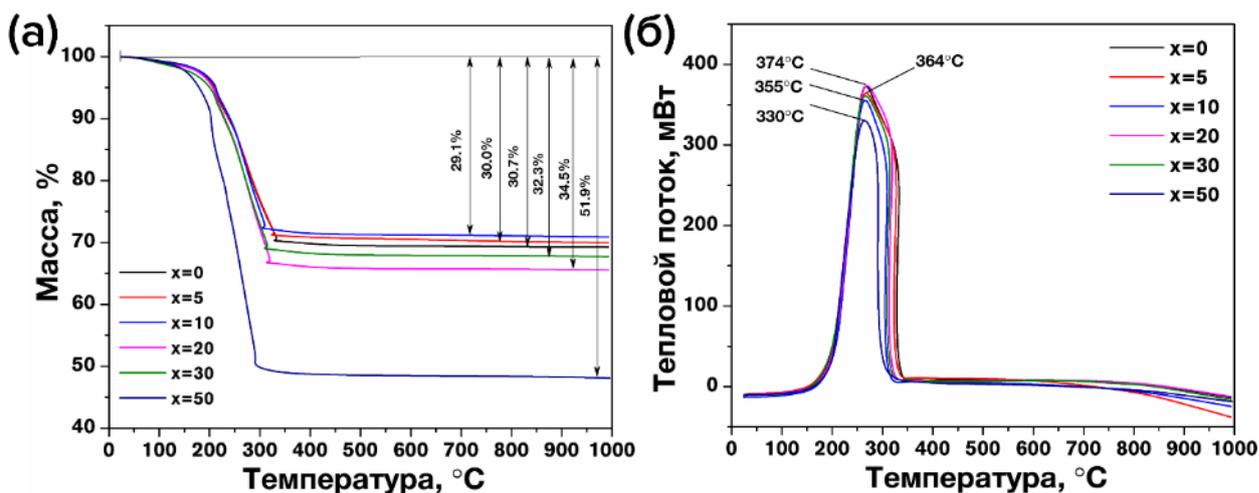


Рис. 37. Термическое поведение ксерогелей (с целевым содержанием оксидов $\text{CeO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$, где $x = 0\text{--}50$ мол.%): ТГ- (а) и ДСК-кривые (б)

После нанесения и кристаллизации 1 слоя плёнок наблюдалось высокое значение сопротивления (> 1 ГОм) как в среде аргона, так и синтетического воздуха при температурах $50\text{--}450^\circ\text{C}$, поэтому отклик зафиксировать не удалось. Высокое сопротивление плёнок связано с недостаточной сплошностью получаемого покрытия в виду высокой шероховатости подложки (0.4 мкм). С целью увеличения сплошности плёнки по аналогичной методике нанесён второй слой.

Фазовый состав полученных наноматериалов изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и спектроскопии комбинационного рассеяния. При этом изучение фазового состава тонких плёнок с помощью РФА затруднено из-за слабых рефлексов тонкоплёночных наноматериалов на фоне подложки.

На рис. 38 (а) представлены рентгенограммы порошков составов $\text{CeO}_2-x\text{ZrO}_2$ (где $x = 0, 5, 10, 20, 30, 50$ мол.%); по набору характерных рефлексов можно судить, что полученные оксиды кристаллизовались в кубической решетке типа флюорита [220, 221]. По мере увеличения содержания ZrO_2 в системе наблюдается уширение всех рефлексов и их незначительное смещение в область больших углов 2Θ , что говорит об образовании твердых растворов $\text{CeO}_2-x\text{ZrO}_2$. Для тонких плёнок рентгенограммы, записанные в интервале углов $2\Theta=27-31^\circ$ (где находится наиболее интенсивный рефлекс (111)) с большим временем накопления сигнала в точке, представлены на рис. 38 (б). Как и в случае с порошками, можно говорить о монотонном уширении рефлекса (111) по мере увеличения содержания ZrO_2 в системе, что свидетельствует об образовании твердых растворов $\text{CeO}_2-x\text{ZrO}_2$ в структуре плёнок. Однако необходимо отметить, что для тонких плёнок с $x > 5-10$ мол.% интенсивность рефлекса (111) тонких плёнок настолько снижается, что невозможно количественно установить его положение и делать корректные выводы. Поэтому определение фазового состава полученных плёнок выполнено с применением Раман-спектроскопии.

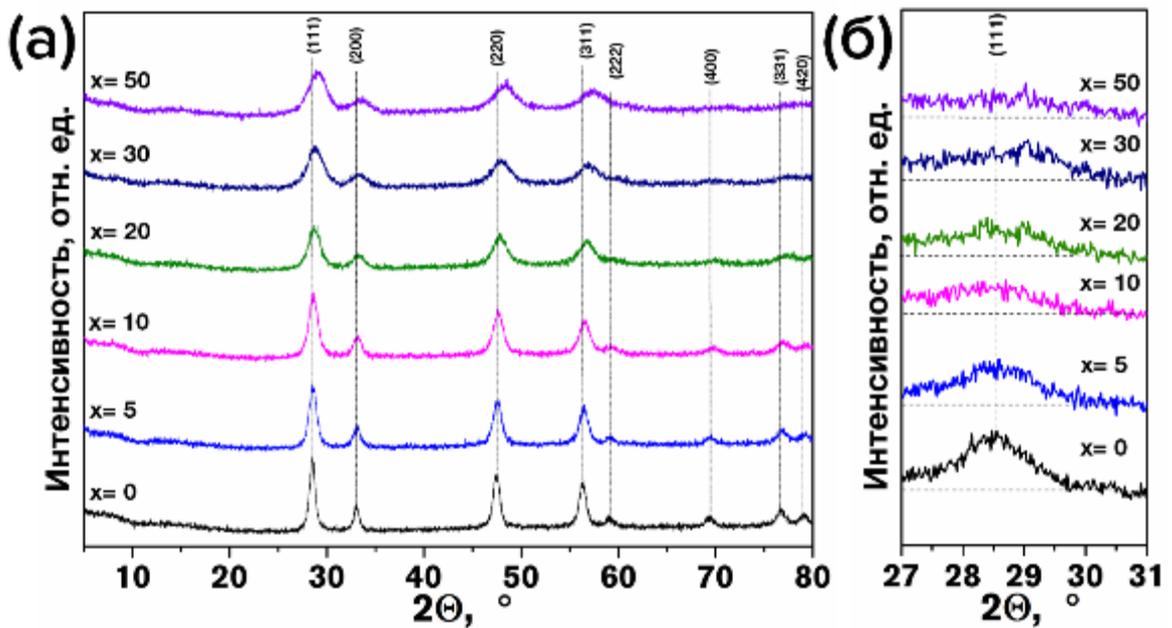


Рис. 38 Рентгенограммы порошков (а) и плёнок (б) оксидов $\text{CeO}_2-x\text{ZrO}_2$ (где $x = 0-50$ мол.%)

С использованием полнопрофильного анализа рассчитаны (таблица 10) параметры кристаллических решеток для порошков всех составов: параметр решетки a (Å) и объём элементарной ячейки V (Å³), а также размер кристаллитов (L , нм), которые уменьшаются с увеличением содержания ZrO_2 .

Таблица 10. Параметры кристаллической решетки и размер кристаллитов (L) порошков CeO_2-xZrO_2 (где $x = 0-50$ мол.%)

x (мол.%)	a , Å	V , Å ³	L , нм	R_{wp}
0	5.413(1)	158.60(6)	17.7(7)	7.47
5	5.403(1)	157.79(9)	13.8(6)	7.25
10	5.394(1)	156.96(1)	10.5(4)	7.02
20	5.377(2)	155.50(1)	8.0(4)	7.15
30	5.367(3)	154.61(2)	6.3(4)	6.76
50	5.334(3)	151.78(2)	6.4(4)	6.44

На рис. 39 представлена зависимость параметра a от содержания ZrO_2 в порошках CeO_2-xZrO_2 . Зависимость носит линейный характер, что говорит о выполнении закона Вегарда и образовании твердых растворов со структурой флюорита.

На рис. 40 (а) представлены Раман-спектры порошков CeO_2-xZrO_2 (где $x = 0, 5, 10, 20, 30, 50$ мол.%). Спектр индивидуального диоксида церия содержит 4 моды: наиболее интенсивная F_{2g} (455 см⁻¹), относящаяся к флюоритной фазе, и три менее интенсивных при 250, 600 и 1165 см⁻¹,

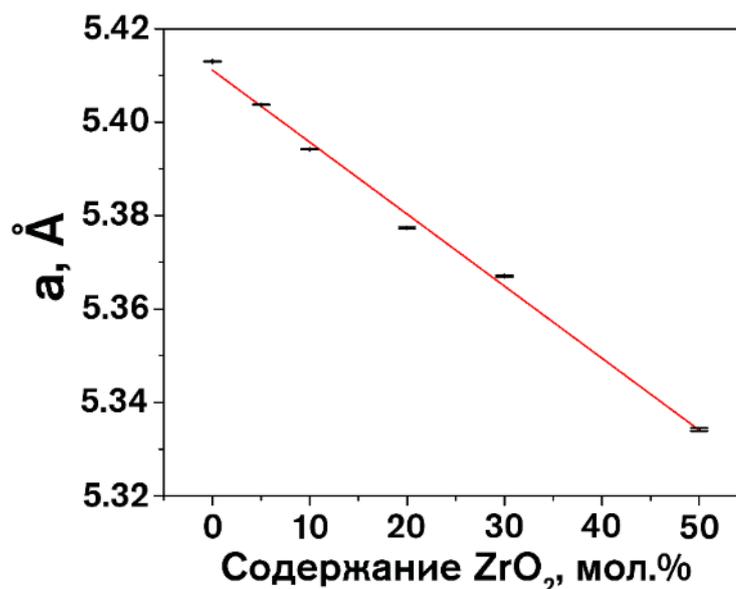


Рис. 39. Зависимость параметра a кристаллической решетки типа флюорита от содержания ZrO_2 в порошках состава CeO_2-xZrO_2 (где $x = 0-50$ мол.%)

которые являются поперечно-акустической модой второго порядка (2TA) (second-order transverse acoustic), дефектно-индуцированной модой (D) (defect-induced) и продольно-оптической модой второй порядка (2LO) (second-order longitudinal optical), соответственно [222, 223]. По мере увеличения содержания диоксида циркония в кристаллической структуре наблюдается сохранение того же набора полос, F_{2g} мода флюоритной фазы (455 см^{-1}) отличается наибольшей интенсивностью, но по мере увеличения содержания ZrO_2 уширяется, одновременно с увеличением интенсивности D моды (600 см^{-1}). Данные изменения говорят об образовании более дефектной структуры, обусловленной большим количеством кислородных вакансий в кристаллической решетке вследствие катионного замещения церия на цирконий [35, 72, 108]. Полученные данные Раман-спектров хорошо согласуются с РФА (рис. 38 (а) и 39) и подтверждают то, что образуются твердые растворы со структурой флюорита.

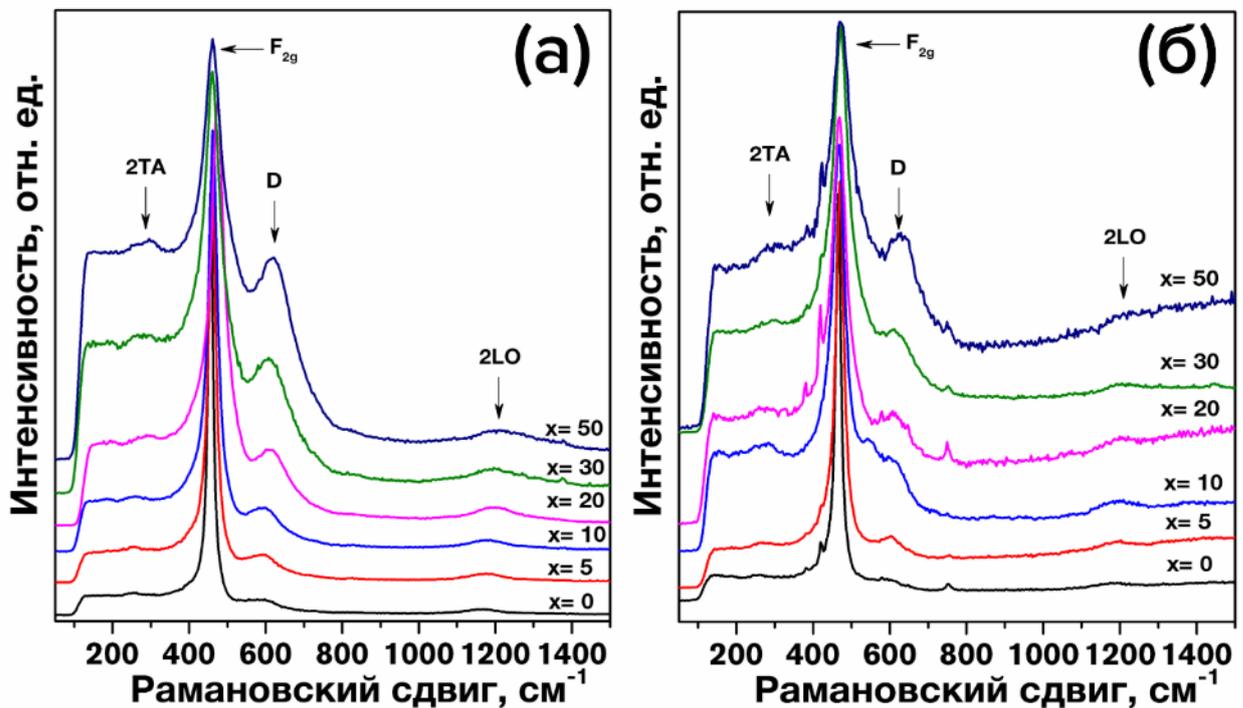


Рис. 40. Раман-спектры порошков (а) и плёнок (б) оксидов CeO_2-xZrO_2 (где $x = 0-50$ мол.%)

На Раман-спектрах тонких плёнок $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$ (рис. 40 б), также как и порошках, присутствуют четыре интенсивные характерные моды фазы диоксида церия. Помимо этого, могут наблюдаться шесть полос, относящихся к подложке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с кристаллической решеткой корунда [209, 224]: пять мод E_g при 380, 431, 450, 578, 751 cm^{-1} и одна мода A_{1g} при 419 cm^{-1} . По полученному набору характерных полос можно говорить о том, что на поликристаллическую подложку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ нанесены твердые растворы $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$ со структурой типа флюорита. Как и для порошков, для тонких плёнок мода F_{2g} (455 cm^{-1}) уширяется, а мода D (600 cm^{-1}) становится более интенсивной по мере увеличения содержания диоксида циркония, поэтому с увеличением ZrO_2 в кристаллической структуре образуется более дефектная решётка.

Микроструктура полученных плёнок $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$ изучались с помощью СЭМ (рис. 41 а–е). Плёнки образовали сплошное плотное покрытие на поликристаллических датчиках из Al_2O_3 . На рис. 41 (а–е) представлены микрофотографии плёнок $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$. Как видно, плёнки являются малопористыми, а средний размер частиц для индивидуального CeO_2 составляет порядка 40–55 нм и уменьшается с увеличением содержания ZrO_2 (для состава 50% $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ он составляет 30–40 нм). Также по микрофотографиям видно, что на границах зёрен Al_2O_3 подложки образуются разрывы плёнок $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$, вероятно, из-за высокой шероховатости подложки. Микрофотография скола подложки с нанесенным покрытием (рис. 40 ж) позволила оценить толщину полученной оксидной плёнки: в зависимости микроструктуры самой подложки она составляет 45–65 нм.

Механизм детектирования кислорода диоксидом церия хорошо изучен и относится к дефектному типу. В кристаллической структуре CeO_2 , а также некоторых его твердых растворов, например, с диоксидом циркония или оксидом иттрия, присутствуют различные типы дефектов. Кислородные

вакансии $V_o^{\bullet\bullet}$ могут образовываться в результате реакций (17) и (21) путем восстановления Se^{4+} до Se^{3+} в узле кристаллической решётки [27, 35].

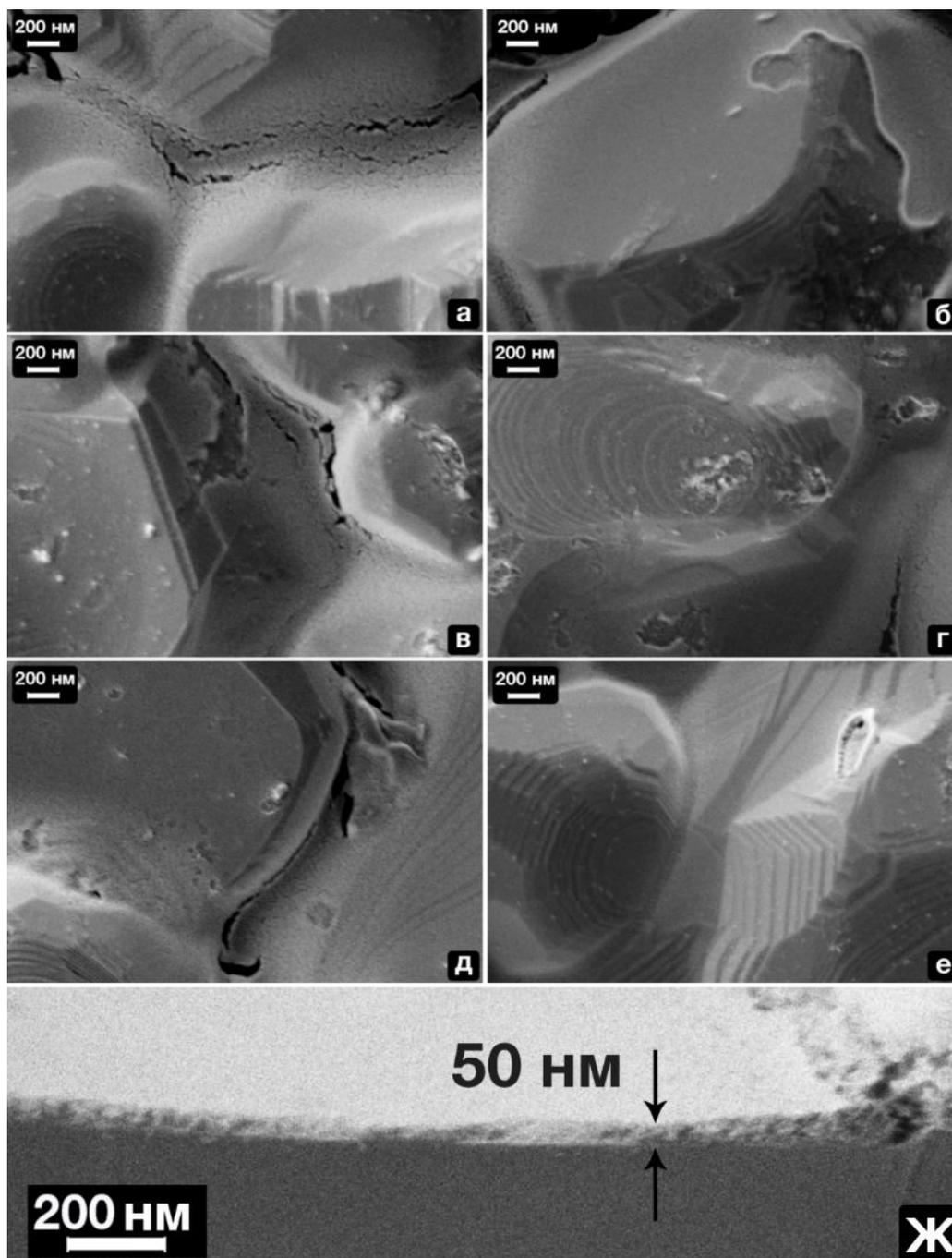


Рис. 41. Микрофотографии (СЭМ) тонких плёнок SeO_2-xZrO_2 (где $x = 0$ (а), 5(б), 10 (в), 20 (г), 30 (д), 50 (е) мол.%) и скола подложки Al_2O_3 с плёнкой SeO_2 (ж)

Реакции (17) и (21) являются равновесными, поэтому наиболее интенсивно в инертной среде реакция (17) будет проходить в обратном направлении, а реакция (21) – в прямом (при этом будет наблюдаться

снижение сопротивления за счёт насыщения зоны проводимости дополнительными электронами). При напуске или увеличении концентрации кислорода равновесие в реакциях (17) и (21) сместится в другую сторону, следствием чего будет противоположный эффект – увеличение сопротивления. Как правило, сопротивление (R) или отклик (S) логарифмически зависит от концентрации кислорода или его парциального давления (т.е. $R \sim \log(P_{O_2})^{1/m}$), где « m » лежит в диапазоне от 4 до 7 в зависимости от природы носителей заряда [1].

Дополнительные кислородные вакансии могут образовываться, если вводить в кристаллическую структуру катионы металлов, обладающих либо меньшей степенью окисления, либо меньшим катионным радиусом [40]. Степень окисления циркония равна таковой у церия (+IV), но катионный радиус меньше: 0.84 (Zr^{4+}) против 0.97 Å (Ce^{4+}) [36], что позволяет образовывать дополнительные кислородные вакансии в соответствии с уравнениями (26)–(27) [72]. Авторы [72] утверждают, что также возможно образование ассоциатов ($Ce_{Zr'} V_o^{**}$)*, которые также могут участвовать в детектировании кислорода.

Полученные тонкие плёнки состава $CeO_{2-x}ZrO_2$ (где $x = 0, 5, 10, 20, 30$ мол.%) показали достаточно высокий отклик на кислород в широком диапазоне концентраций (0.4–20 %) при рабочей температуре 400°C (таблица 11 и рис. 42). При более низких рабочих температурах сопротивление базовой линии (в среде Ar) лежала выше 1 ГОм, поэтому отклик зафиксировать не удалось. При увеличении рабочей температуры до 450°C наблюдалось значительное снижение величины отклика до уровня, близкого к дрейфу базовой линии, а также уменьшалась стабильность получаемого сигнала. Плёнка состава $CeO_{2-x}ZrO_2$ (где $x = 50$ мол.%), показала высокое значение сопротивления базовой линии (>1 ГОм) даже при температуре 400°C, и отклик измерить не удалось.

Детектирование кислорода для плёнок всех составов проходит в соответствии с реакцией (17), которая протекает в прямом направлении и характеризуется внедрением кислорода из газовой фазы в кислородные вакансии кристаллической решетки.

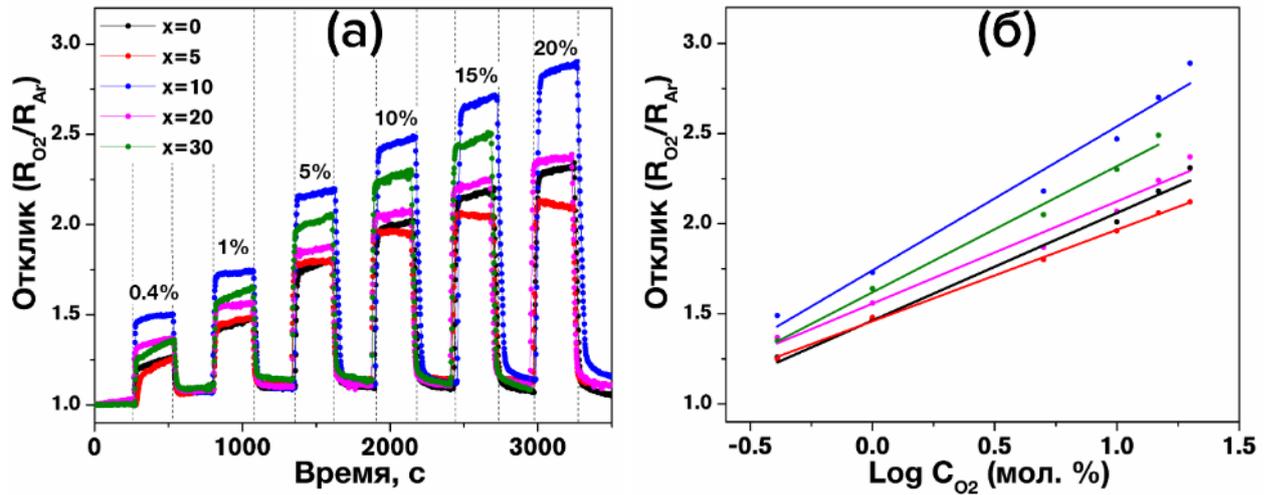


Рис. 42. Чувствительность к кислороду тонких плёнок состава $\text{CeO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ (где $x = 0\text{--}30$ мол.%) при рабочей температуре 400°C

На рис. 42 (б) представлена зависимость отклика $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$ от концентрации кислорода в газовой смеси. Видно, что величина отклика является линейной от логарифма концентрации O_2 , что типично для полупроводниковых резистивных рецепторных материалов, работающих при повышенных температурах [1, 91, 92]. Для индивидуального CeO_2 отклик $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$ увеличился с 1.26 до 2.31 (таблица 11) при повышении содержания кислорода от 0.4 до 20%.

Наибольшая величина отклика во всем диапазоне концентраций кислорода наблюдается для состава, содержащего 90% CeO_2 , где $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$ увеличивается с 1.49 до 2.89 при увеличении кислорода с 0.4 до 20%. Введение в кристаллическую структуру Zr^{4+} способствует образованию большего количества кислородных вакансий ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) вследствие протекания реакций (26)–(27). Дальнейшее увеличение содержания диоксида циркония не приводит к росту величины отклика, а способствует замедлению реакции (21), из-за того,

что Zr^{4+} (со стабильной степенью окисления) замещает в узлах кристаллической решетки Ce^{4+} , который мог бы перейти в Ce^{3+} . Результатом этого наблюдается снижение величины отклика при напуске кислорода, как это видно из рис. 42. Для плёнок состава $CeO_{2-x}ZrO_2$ (где $x = 20$ мол.%) отклик R_{O_2}/R_{Ar} изменился с 1.37 до 2.37 (таблица 11) при увеличении кислорода с 0.4 до 20%.

Таблица 11. Величина отклика (R_{O_2}/R_{Ar}) на кислород (0.4–20 %) тонких плёнок $CeO_{2-x}ZrO_2$ (где $x = 0–30$ мол.%)

x= (мол.%)	Отклик (R_{O_2}/R_{Ar})					
	Концентрация O_2 , мол.%					
	0.4	1	5	10	15	20
0	1.26	1.47	1.80	2.01	2.18	2.31
5	1.25	1.48	1.80	1.96	2.06	2.12
10	1.49	1.73	2.18	2.47	2.70	2.89
20	1.37	1.56	1.74	2.07	2.24	2.37
30	1.35	1.64	2.05	2.30	2.49	-

На рис. 42 (а) представлены экспериментальные данные чувствительности к кислороду в широком диапазоне концентраций 0.4–20% тонких плёнок состава $CeO_{2-x}ZrO_2$. Как видно, после напуска кислорода сигнал быстро достигает постоянного значения и выходит на стабильный режим. Время отклика и восстановления не зависит от состава полученных твердых растворов и изменяется лишь при увеличении концентрации кислорода с 0.4 до 20% (таблица 12).

Таблица 12. Время отклика и время восстановления тонких плёнок $CeO_{2-x}ZrO_2$ (где $x = 0–30$ мол.%) при детектировании кислорода (0.4–20 %)

	Концентрация O_2 , мол.%					
	0.4	1	5	10	15	20
Время отклика, с	15	22	25	28	37	39
Время восстановления, с	28	37	53	58	67	72

На рис. 43 представлена воспроизводимость тонкой плёнки состава $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 90$ мол.%) при детектировании 10% O_2 : сигнал отлично воспроизводится, значения сопротивления возвращаются до аналогичных значений. Данные особенности характерны для плёнок всех составов.

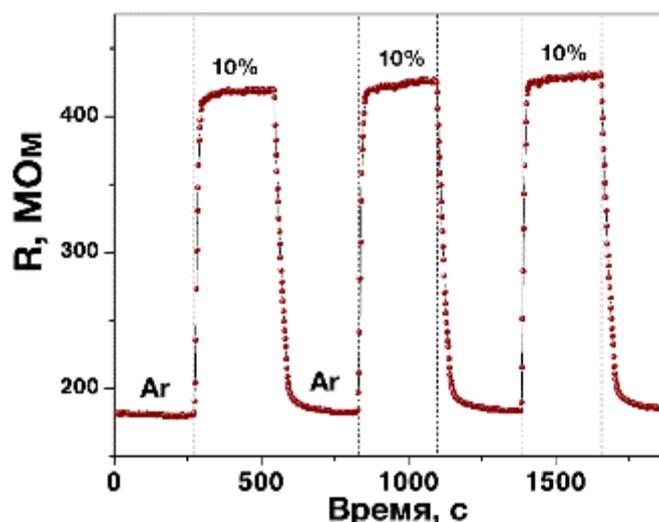


Рис. 43. Воспроизводимость сигнала при детектировании 10% O_2 тонкой плёнки состава $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 10$ мол.%) при рабочей температуре 400°C

Изучено влияние температуры и влажности на получаемый сигнал при детектировании кислорода. На рис. 44 представлена зависимость воспроизводимости сопротивления (а) и отклика $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$ (б) тонкой плёнки состава $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 20$ мол.%) при детектировании 5% O_2 при 0, 25, 50, 75, 100% влажности. Данные хорошо воспроизводятся при всех значениях влажности в газовой среде – сигнал возвращается до тех же значений сопротивлений, а его величина остается неизменной при напуске кислорода заданной концентрации. При увеличении влажности с 0 до 100% наблюдалось последовательное снижение сопротивления плёнки, как в аргоне, так и в присутствии кислорода. При 0% влажности для плёнки состава $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 20$ мол.%) базовая линия находится на уровне 230 МОм а отклик $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$ на 5% O_2 составил 1.74. При увеличении влажности до 25% базовая линии снизилась до 205 МОм, а отклик $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$ – до 1.51. Увеличение влажности до 50% привело к незначительному снижению сопротивления базовой линии до 200 МОм, чего нельзя сказать о величине отклика $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$, который снизился до 1.42. Дальнейшее увеличение влажности до 75 и 100% ещё более снизило сопротивление базовой линии до 170 и 130 МОм, соответственно, а величина отклика незначительно уменьшилась до 1.37 и 1.39, соответственно. Данные явления при

детектировании кислорода с разным содержанием влажности в газовой среде наблюдались для плёнок всех составов $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 0, 5, 10, 20, 30$ мол.%) и являются следствием изменения дефектной структуры наноматериала при изменении состава газовой атмосферы.

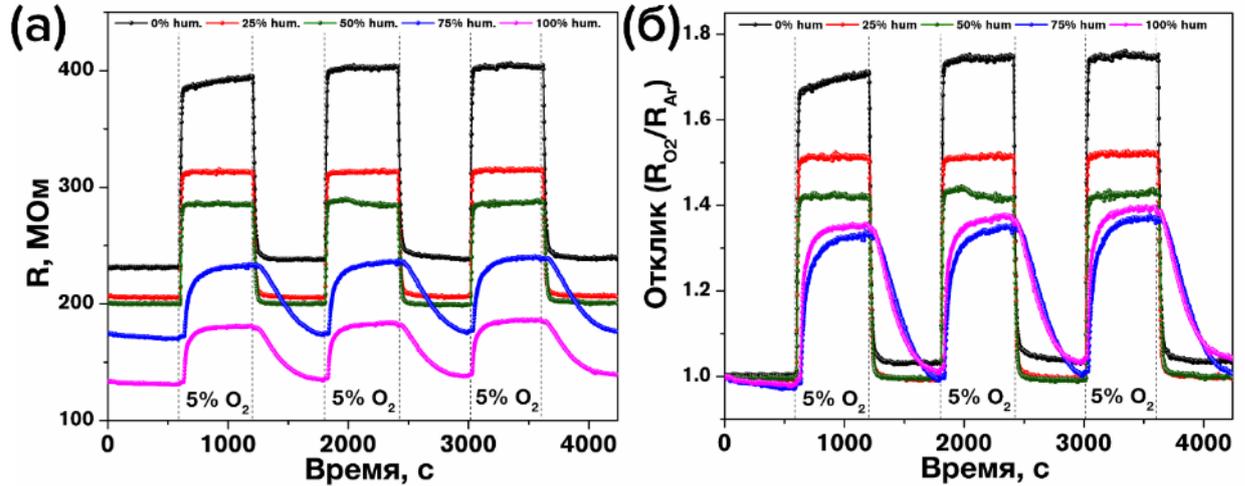


Рис. 44. Воспроизводимость сигнала тонких плёнок состава $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 20$ мол.%) при разном содержании влажности при детектировании 5% O_2 : изменение сопротивления (а) и отклика (б)

В инертной среде аргона молекулы H_2O , которые находятся в газовой фазе, после сорбции на поверхности оксидного наноматериала начинают взаимодействовать с его дефектами [225]:



Следствием этой реакции станет снижение значения сопротивления оксидной плёнки за счёт дополнительного насыщения электронами.

Авторы статьи [226] также утверждают, что возможны реакции (39) и (41):



При напуске кислорода, по большей части, будет протекать реакция (17), что приведет к увеличению сопротивления (рис. 44 а), а следствием повышения влажности стало снижение величины отклика, как это видно из рис. 44 (б). Для CeO_2 , как и для TiO_2 , величина отклика, а также кинетические характеристики (время отклика и время восстановления) зависят от

количества кислородных вакансий, которые участвуют в детектировании O_2 при протекании реакции (17). Молекулы воды, которые взаимодействуют с дефектами O_o^x и V_o^{**} и количественно их уменьшают, тем самым тормозят протекание реакции (17). Вследствии этого и наблюдается снижение величины отклика при увеличении влажности в газовой среде. Сорбированная на поверхности вода мешает сорбции кислорода и затрудняет встраивание его в кислородные вакансии.

На рис. 45 представлены изменения кинетических характеристик (времени отклика и времени восстановления) при детектировании 5% O_2 в случае увеличения влажности с 0 до 100% для тонкой плёнки состава CeO_2-xZrO_2 (где $x = 20$ мол.%). В сухой среде время отклика и время восстановления при напуске 5% O_2 имеют достаточно низкие значения: t_{90} составляют 25 и 53 с, соответственно. Увеличение

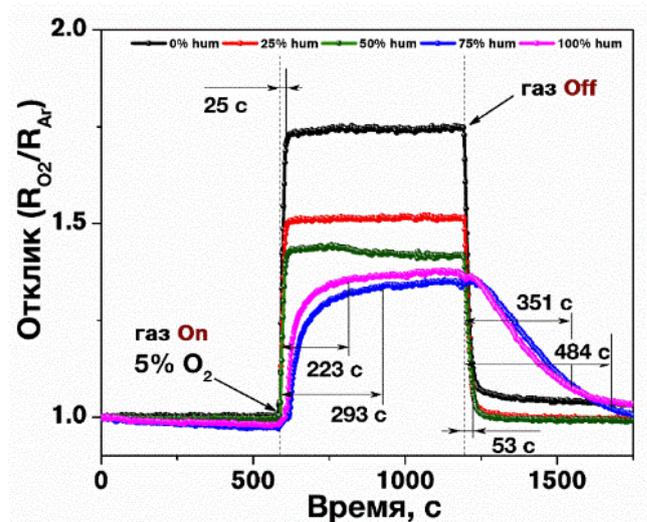


Рис. 45. Кинетика изменения сигнала (R_{O_2}/R_{Ar}) тонкой плёнки CeO_2-xZrO_2 (где $x=20$ мол.%) при детектировании 5% O_2 при разной влажности и рабочей температуре $400^\circ C$

увлажнения до 25 и 50% практически не сказалось отрицательно на кинетических характеристиках, в отличие от величины отклика. Наибольшее время отклика и время восстановления наблюдалось при 75% влажности – t_{90} равны 293 и 484 с, а при 100% влажности эти значения составили 223 и 351 с, соответственно. Полученная немонотонная зависимость сенсорных свойств наноматериалов от влажности требует дальнейшего изучения. В целом, ухудшение кинетических характеристик при повышении влажности, по большей части, связано с тем, что молекулы воды могут быть химически связаны с катионами металла [226], находящимися на поверхности

наноматериала, и препятствуют сорбции молекул кислорода, поэтому форма кривой динамического отклика с увеличением влажности всё более похожа на колоколообразную.

Как известно, полупроводниковые свойства диоксида церия позволяют детектировать самые разнообразные газы-аналиты. Механизм их детектирования является классическим и заключается в окислении или восстановлении газов-аналитов сорбированными ионами кислорода (O_2^- , O^- , O^{2-}) на поверхности полупроводника [100, 103, 106, 107].

Для изучения селективности тонких плёнок состава CeO_2-xZrO_2 (где $x = 0, 5, 10, 20, 30$ мол.%) дополнительно измерен отклик на наиболее практически значимые газообразные аналиты: 1% H_2 , 1% CH_4 , 100 ppm CO и 100 ppm NO_2 (рис. 46). Видно, что чувствительность к тому или иному газу-аналиту сильно зависит от химического состава оксидных плёнок. Так, индивидуальный CeO_2 помимо отклика на кислород показал сравнительно высокий отклик ($R_0/R=1.32$) на 1% H_2 , для остальных газов-аналитов отклик не превысил 1.10. При незначительном допировании ZrO_2 (5 мол.%) наблюдается уменьшение величины отклика к водороду до 1.11, чувствительность к CH_4 и NO_2 практически полностью исчезает, а отклик на CO увеличивается до 1.14. Дальнейшее введение в структуру диоксида циркония (10 мол.%) значительно увеличило отклик R/R_0 на 100 ppm NO_2 до 1.43. В целом, хочется отметить, что плёнка данного состава, хоть и обладает наилучшей чувствительностью к O_2 , но показала наихудшую селективность. Тонкая плёнка состава CeO_2-xZrO_2 (где $x = 20$ мол.%) показала наилучшую селективность к кислороду: отклики на другие газы-аналиты не превышают 1.05. Еще большее увеличение содержания ZrO_2 (30 мол.%) в кристаллической структуре позволило зафиксировать наибольший отклик на 1% H_2 , который равен 1.45, отклики на CH_4 и CO не превысили 1.10, отклик на 100 ppm NO_2 измерить не удалось, так как сопротивление в газовой среде аналита превысило 1 ГОм.

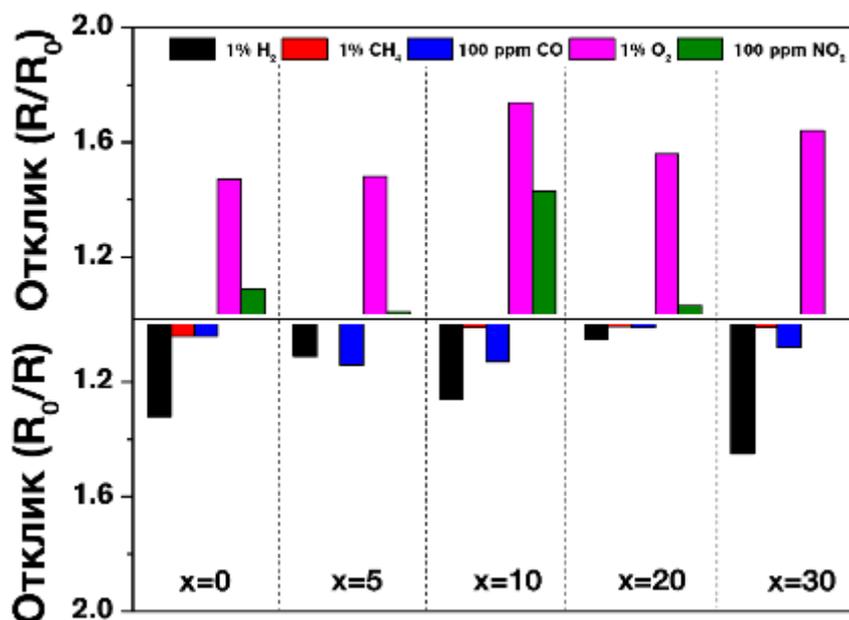


Рис. 46. Селективность тонких плёнок состава $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 0, 5, 10, 20, 30$ мол.%) при рабочей температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$

После проведения последовательных экспериментов по изучению газочувствительных свойств тонких плёнок $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$ (изучение чувствительности к кислороду, исследование влияния влажности на получаемый сигнал, определение селективности) записаны Раман-спектры датчиков всех составов (рис. 47 а).

Установлено, что после детектирования даже небольших концентраций газов-восстановителей ($1\% \text{H}_2$, $1\% \text{CH}_4$, 100 ppm CO) кроме характерных мод 2TA , F_{2g} , D и 2LO , относящихся к флюоритной фазе индивидуального CeO_2 или его твердых растворов с ZrO_2 , появились две достаточно интенсивные полосы при 520 и 834 cm^{-1} . Эти моды отличаются по интенсивности, наиболее интенсивная полоса при 834 cm^{-1} наблюдается для плёнки состава $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 20$ мол.%). Судя по имеющимся литературным данным [227–230], данные моды характеризуют супероксо- или пероксо-формы кислорода (O_2^- , O_2^{2-} , соответственно), которые присутствуют на поверхности наноматериала. Ранее отмечалось, что образование подобных форм кислорода возможно при термообработке (400°C и выше) порошков в восстановительной газовой среде

(5% H₂ [223] или CO [228]), разбавленной инертным газом (Ar или He), но обязательно содержащей 10 % кислорода.

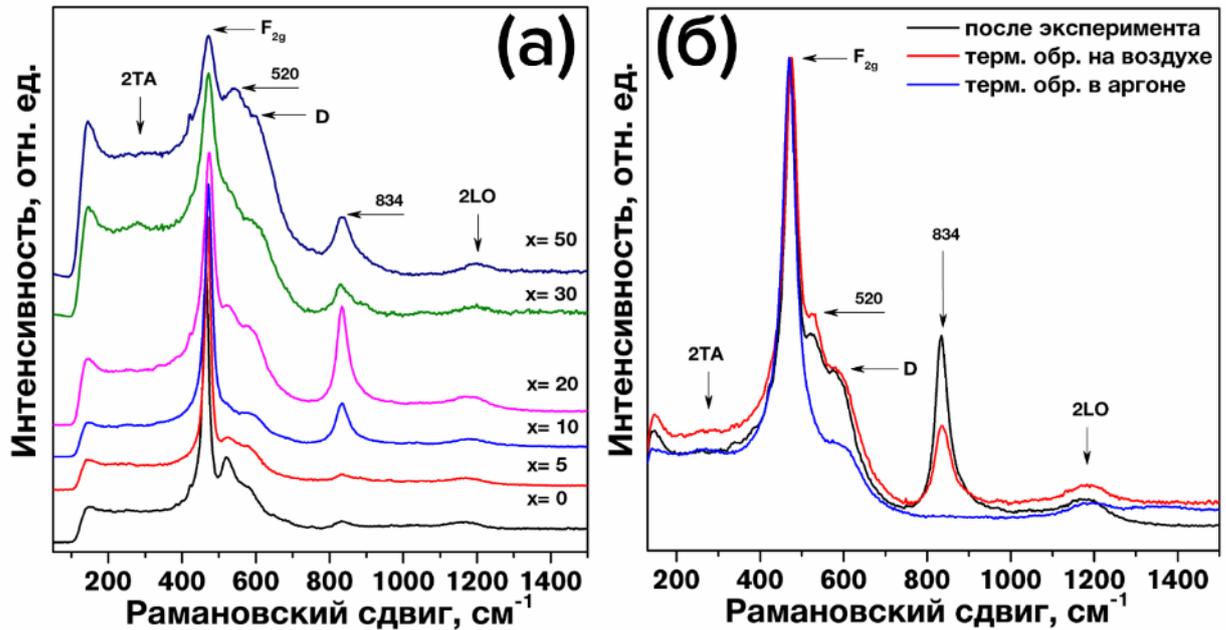


Рис. 47. Раман-спектры плёнки состава CeO₂-xZrO₂ (где x = 20 мол.%) после эксперимента по изучению чувствительности к газам-восстановителям и последующих термических обработок на воздухе и аргоне

В нашем эксперименте на поверхности тонких плёнок при детектировании куда более низких концентраций восстановительных газов-восстановителей (1% H₂, 1% CH₄, 200 ppm CO) при рабочей температуре 400°C образуются супероксо- или пероксо-формы кислорода. Молекулы H₂ или CO восстанавливают катионы Ce⁴⁺ до Ce³⁺, создавая дополнительные кислородные вакансии, а кислород, образовавшийся в результате восстановления, химически связывается с Ce⁴⁺, образуя на поверхности супероксо- или пероксо-группы [223, 227, 228]. Схема образования супероксо- и пероксо-форм кислорода представлена на рис. 48. После термообработки и частичного восстановления поверхностного слоя в кристаллической решетке, O₂⁻ и O²⁻ группы остаются на поверхности наноматериала после охлаждения даже до комнатной температуры, следствием чего являются характерные полосы при 520 и 834 см⁻¹ на Раман-спектрах.

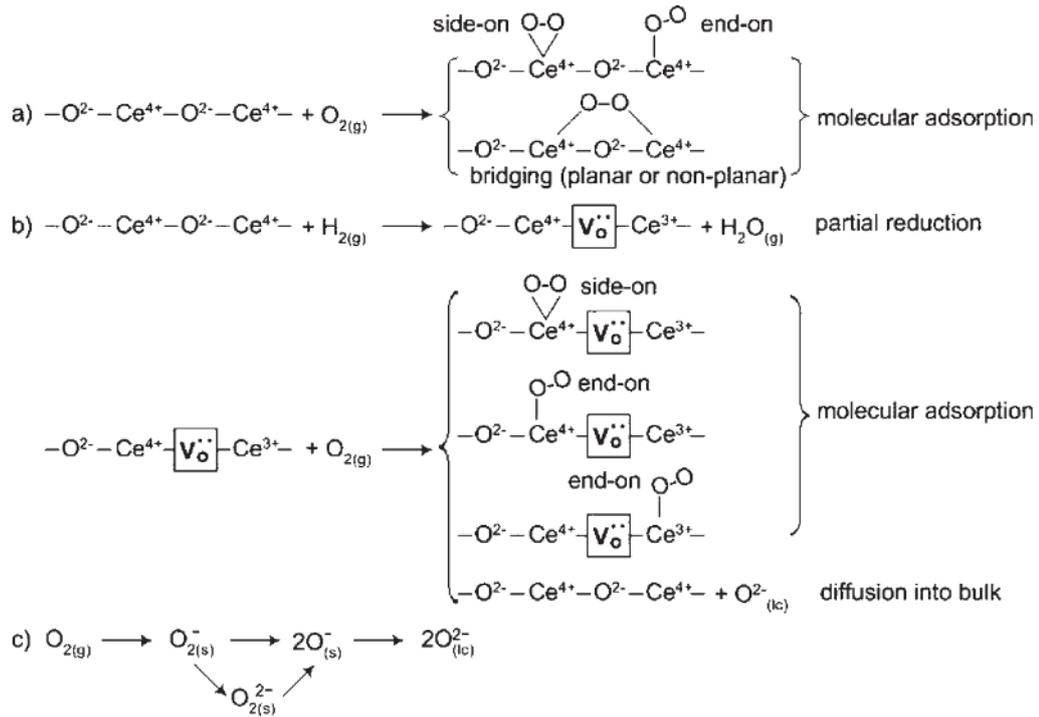


Рис. 48. Схема образования супероксо- и пероксо-форм кислорода на поверхности CeO_2 [227]

Для удаления O_2^- и O^{2-} групп с поверхности полупроводника датчик с нанесенной плёнкой дополнительно термообработан при температуре 500°C в течении 1 ч на воздухе и далее в атмосфере аргона. Как видно на рис. 47 (б), прокаливание на воздухе не привело к удалению групп O_2^- и O^{2-} , поскольку на Раман-спектрах по-прежнему сохранились моды при 520 и 834 см^{-1} . Термическая же обработка в инертной атмосфере привела к регенерации поверхности, что хорошо согласуется с литературными данными [227], так как на Раман-спектрах присутствуют лишь моды, относящиеся к флюоритной кубической фазе $\text{CeO}_{2-x}\text{ZrO}_2$.

Выводы по разделу 3.2.

Таким образом, при детектировании газов-восстановителей *in-situ* инициирован процесс образования супероксо- и пероксо-групп кислорода на поверхности плёнок $\text{CeO}_{2-x}\text{ZrO}_2$. На чувствительность к H_2 , CH_4 , CO и NO_2 наличие этих групп никак не повлияло, так как механизм детектирования

предполагает окисление или восстановление газов-аналитов кислородом O_2^- и O^{2-} , которые находятся на поверхности полупроводника. В нашем случае эти кислородные формы сохраняются и при комнатной температуре, хотя по имеющимся литературным данным их образование на поверхности полупроводника интенсивно начинается при температурах выше $150^\circ C$ [19]. На чувствительность к кислороду присутствие на поверхности O_2^- и O^{2-} групп в выполненном нами лабораторном эксперименте не повлияло, так как датчик предварительно прогревался до рабочей температуры детектирования $400^\circ C$ и выдерживался в инертной среде (Ar) до стабилизации сигнала.

Таким образом, с использованием в качестве прекурсоров гетеролигандных комплексов состава $[M(O_2C_5H_7)_x(OC_5H_{11})_y]$ ($M = Zr^{4+}$ и Ce^{3+}) золь-гель с методом синтезированы высокодисперсные оксиды состава CeO_2-xZrO_2 (где $x = 0, 5, 10, 20, 30, 50$ мол.%) в виде нанопорошков и тонких плёнок. С помощью РФА и Раман-спектроскопии показано, что при термообработке порошков и тонких плёнок ксерогелей при $500^\circ C$ (1 ч) диоксид церия кристаллизуется со структурой флюорита, при увеличении же содержания диоксида циркония в составе образцов образуются твердые растворы CeO_2-ZrO_2 на основе указанной структуры, что сопровождается уменьшением среднего размера кристаллитов.

Тонкие наноструктурированные плёнки CeO_2-xZrO_2 (где $x = 0-30$ мол.%) показали высокий воспроизводимый резистивный отклик на кислород в широком диапазоне концентраций 0.4–20% при относительно невысокой рабочей температуре $400^\circ C$. Установлено, что они обладают достаточной селективностью на O_2 , которая зависит от состава рецепторных материалов; наилучшая селективность к O_2 наблюдалась для наноматериала состава CeO_2-xZrO_2 (где $x = 20$ мол.%).

Изучено влияние влажности на получаемый сигнал при детектировании кислорода: с увеличением влажности наблюдается систематическое падение сопротивления и отклика, а при высоком значении

влажности ($\geq 75\%$) кинетические характеристики (время отклика и время восстановления) ухудшаются в 9–11 раз.

Исследована селективность полученных тонкопленочных наноматериалов в сравнении с другими газам-аналитами: H_2 , CO , CH_4 , NO_2 . Наилучшей селективностью обладает плёнка состава $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$ ($x = 20$ мол.%), где отклик на другие газы-аналиты не превышает 1.05.

С помощью Раман-спектроскопии показано, что после изучения чувствительности тонких плёнок $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$ ($x = 0\text{--}30$ мол.%) на малые концентрации газов-восстановителей (1% H_2 , 1% CH_4 и 200 ppm CO в воздухе) при $T=400^\circ\text{C}$ на поверхности оксидных наноматериалов образуются супероксо- и пероксо-формы кислорода и остаются даже после охлаждения до комнатной температуры.

3.3. Получение золь-гель методом и исследование газочувствительных свойств плёнок в системе $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

Получение растворов гидролитически активных прекурсоров осуществлялся путём добавления в раствор $[\text{Zr}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{4-x}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_x]$ (степень замещения хелатных лигандов 66%) тетрабутоксид титана в соотношении, задаваемом составом целевой оксидной фазы $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 0, 10, 20, 40, 50$ мол.%). Суммарная концентрация металлов доводилась до 0.2 моль/л путём добавления изоамилового спирта. Динамическая вязкость полученных растворов, измеренная с применением ротационного вискозиметра Брукфильда, составляла 7 сП. ИК-спектроскопия полученных растворов подтвердила (как и данные УФ-спектроскопии) частичную деструкцию $\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7$ -лигандов с образованием ацетона и изоамилацетата по уменьшению интенсивности полос поглощения с максимумами при 1540 и 1590 cm^{-1} , относящихся к $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ связям координированных хелатных фрагментов, и появлению в спектрах характеристической двойной полосы поглощения с максимумами в области 1700–1750 cm^{-1} (рис. 49).

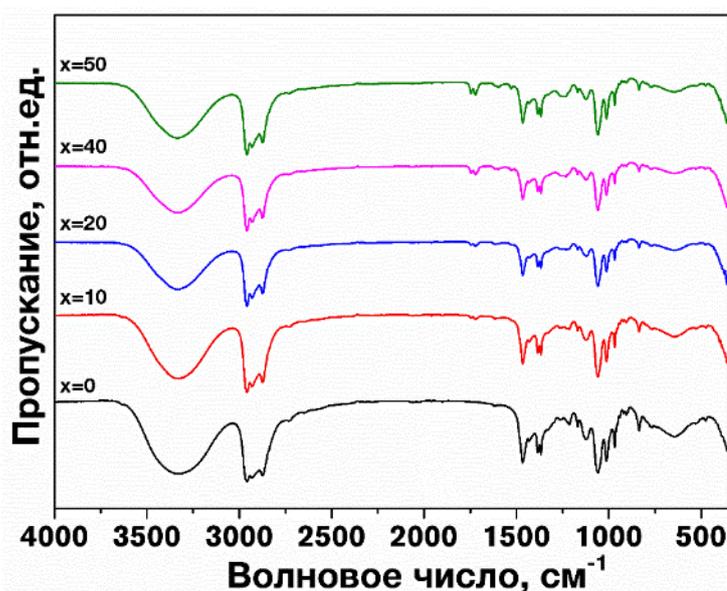


Рис. 49. ИК-спектры растворов алкоксоацетилацетонатов титана-циркония, необходимых для синтеза оксидов $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 0\text{--}50$ мол.%)

На рис. 50 представлены данные ДСК/ТГ-анализа. Как видно из рис. 50 (а) основная потеря массы происходит при $\sim 400\text{--}450^\circ\text{C}$, которая составляет 28.5–32.4% в зависимости от состава. После $\sim 530\text{--}670^\circ\text{C}$ дополнительно наблюдается потеря массы для ксерогелей всех составов до 33.4–34.9% в зависимости от состава. Потеря массы сопровождается несколькими экзо-эффектами, как это видно из рис. 50 (б). До завершения основного процесса потери массы ($\sim 400\text{--}450^\circ\text{C}$) для ксерогелей всех составов характерен экзо-эффект с максимумом при $269\text{--}272^\circ\text{C}$ (для $x = 0\text{--}20\%$) и $354\text{--}356$ (для $x = 40$ и 50%), который относится к пиролизу и частичному окислению органических фрагментов, а также окислению углерода, образовавшегося в процессе пиролиза органических соединений. Процессы окисления сопровождаются кристаллизацией оксидов. В области высоких температур также присутствует экзо-эффект при $619\text{--}701^\circ\text{C}$ (сопровождается потерей массы), который относится к окислению капсулированного углерода. На основании термического анализа ксерогелей выбраны оптимальные условия термообработки плёнок $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$: $500^\circ\text{C} - 1$ час.

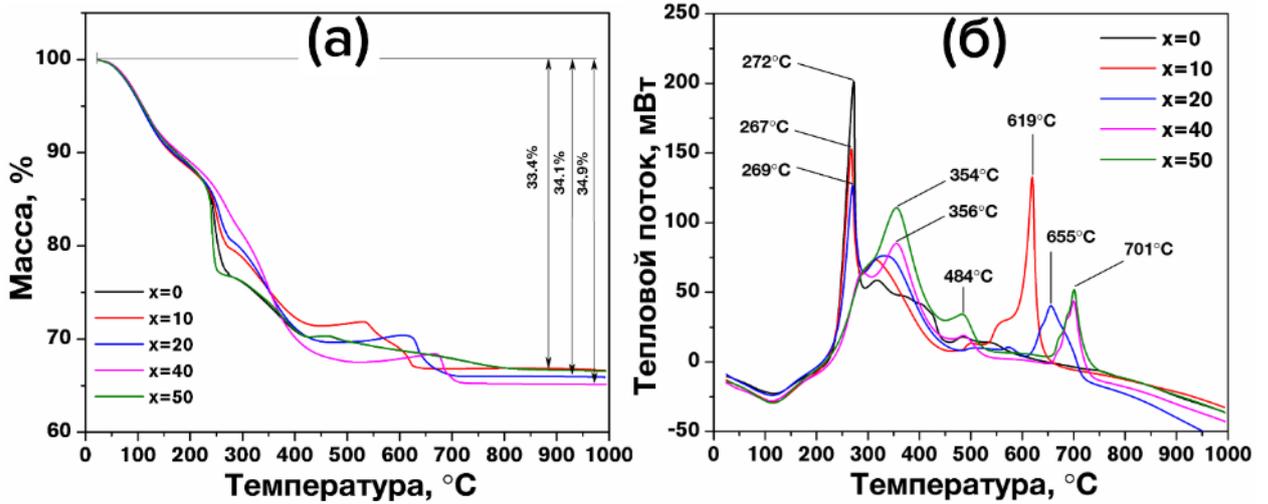


Рис. 50. Термическое поведение гидролизованных влагой воздуха ксерогелей (с целевым содержанием оксидов $\text{TiO}_2-x\text{ZrO}_2$, где $x = 0-50$ мол.%): ТГ- (а) и ДСК-кривые (б)

На рис. 51 представлены рентгенограммы порошков составов $\text{TiO}_2-x\text{ZrO}_2$ (где $x = 0, 10, 20, 40, 50$ мол.%); по набору характерных рефлексов можно сделать вывод, что порошки, содержащие ZrO_2 от 0 до 20 мол.%, имеют кристаллическую структуру решетку анатаза [231, 232] (последний состав значительно аморфизирован). Средний размер кристаллитов, рассчитанный с применением полнопрофильного анализа, для порошка TiO_2 составляет 24 нм;

для состава же, содержащего 10 мол.% ZrO_2 , этот параметр вырастает до 72 нм. Для составов $\text{TiO}_2-x\text{ZrO}_2$ (где $x = 40$ и 50 мол.%) образуются рентгеноаморфные порошки. В случае тонких плёнок рентгенограммы являются малоинформативными, так как наиболее интенсивный рефлекс фазы анатаза (101)

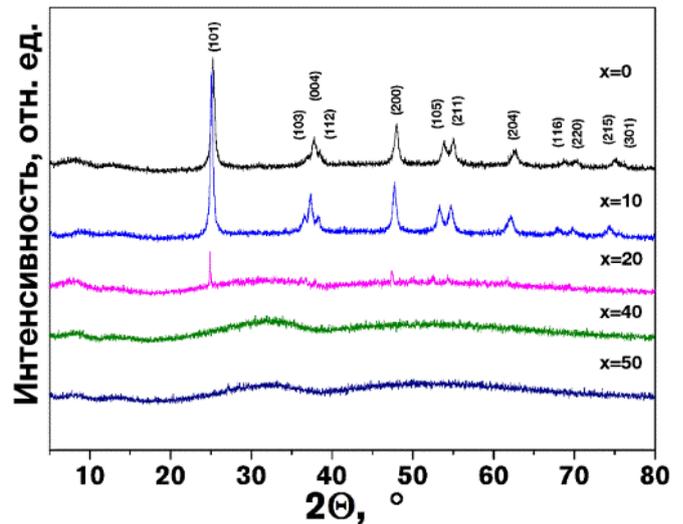


Рис. 51. Рентгенограммы порошков составов $\text{TiO}_2-x\text{ZrO}_2$ (где $x = 0-50$ мол.%)

перекрывается фоном подложки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [209].

Раман-спектры полученных порошков представлены на рис. 52 (а), а плёнок – на рис. 52 (б). Как видно на представленных спектрах, как для порошков, так и для плёнок составов $\text{TiO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ (где $x = 0, 10, 20$ мол.%) наблюдаются четыре моды с максимумами при 145 (E_g), 638 (E_g), 397 (B_{1g}) и 518 см^{-1} (A_{1g} или B_{1g}), характеризующие кристаллическую решётку фазы анатаза [233, 234], а для порошков и плёнок индивидуального TiO_2 и содержащего 10 мол.% ZrO_2 дополнительно наблюдается малоинтенсивная полоса E_g , лежащая при 155 см^{-1} , характерная для структуры анатаза. При увеличении содержания ZrO_2 до 20% образуется твердый раствор, мода E_g (155 см^{-1}) уширяется и становится малоинтенсивной. Для порошков составов $\text{TiO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ (где $x = 40$ и 50 мол.%) моды, характерные для кристаллических TiO_2 , ZrO_2 и ZrTiO_4 не наблюдаются, т.е. порошки являются аморфными, что хорошо согласуется с данными РФА.

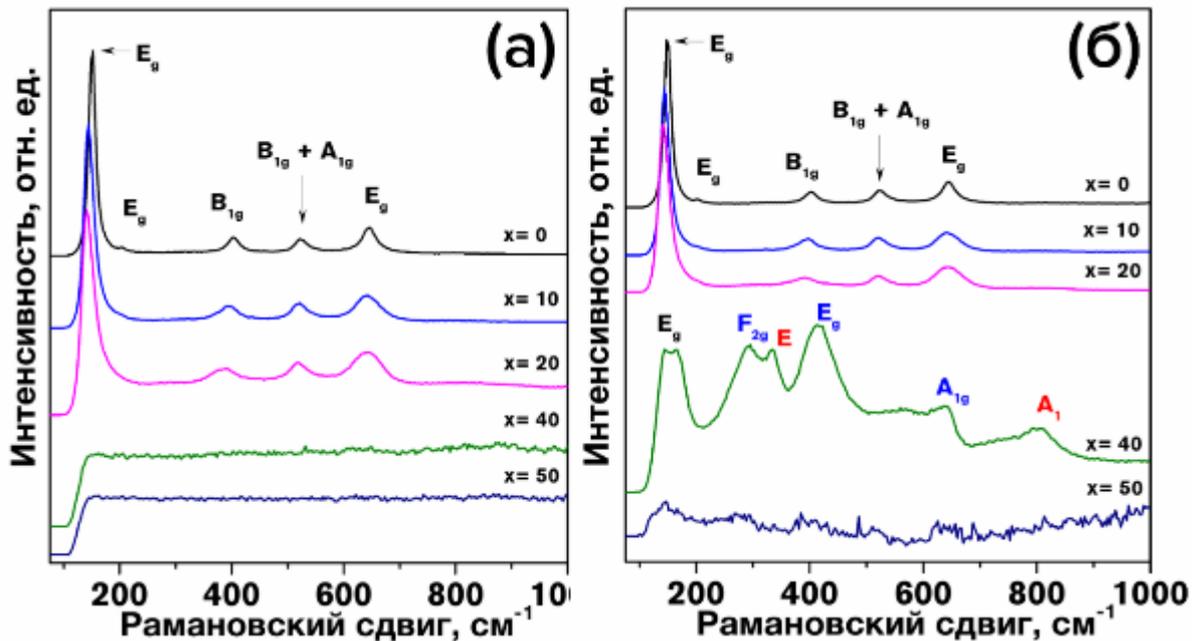


Рис. 52. Раман-спектры порошков (а) и плёнок (б) составов $\text{TiO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ (где x – мол.%)

В отличие от порошка, для тонкой плёнки состава $\text{TiO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ (где $x = 40$ мол.%) наблюдаются 6 мод, лежащих при 157 (E_g), 296 (F_{2g}), 331 (E), 416 (E_g), 640 (A_{1g}) и 802 (A_1) см^{-1} , которые характеризуют кристаллическую структуру ZrTiO_4 [235, 236]. Плёнка состава $\text{TiO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ (где $x = 50$ мол.%), как

и порошок соответствующего состава, не имеет характерных полос и при использованных условиях термической обработки ксерогеля является аморфной.

Методом СЭМ изучена микроструктура и морфология полученных порошков и плёнок $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$. Порошки составов $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 0\text{--}10$ мол.%) имеют пористую морфологию со средним размером частиц 33 ± 5 нм (для индивидуального TiO_2) и 62 ± 5 нм (для состава, содержащего 10 мол.% ZrO_2): введение в структуру 10 мол.% ZrO_2 способствует росту среднего размера частиц почти в два раза, вероятно, кристаллизация фазы начинается при меньших температурах. Порошки составов $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 20, 40, 50$ мол.%), являющиеся частично или полностью аморфизированными (по данным РФА и Раман-спектроскопии), имеют плотную микроструктуру со средним размером частиц $36\pm 5, 41\pm 6, 30\pm 4$ нм, соответственно.

Морфология полученных тонких плёнок $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ представлена на рис. 53. В отличие от порошков, тонкие плёнки являются более высокодисперсными. Плёнка индивидуального TiO_2 (рис.53 а) имеет средний размер частиц 13 ± 2 нм, при добавлении 10% ZrO_2 (рис.53 б) наблюдается уменьшение среднего размера частиц до 9 ± 1 нм. Плёнка состава $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 20$ мол.%) образована частицами (рис.53 в) со средним размером 28 ± 7 нм.

В отличие от порошка состава $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 50$ мол.%), который является аморфным (рис. 52 а), соответствующая тонкая плёнка кристаллизовалась с формированием структуры шриланкита TiZrO_4 ; её микроструктура представлена на рис. 53 (г). Средний размер частиц ZrTiO_4 составил 9 ± 2 нм. Такое несвойственное поведение (обычно кристаллизация в тонких пленках происходит при более высоких температурах по сравнению с порошками) можно объяснить влиянием подложки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Из литературных данных (таблица 13) видно, что параметры кристаллической решетки a и b для шриланкита близки к параметрам подложки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, на которую наносилось покрытие. Благодаря этому образование кристаллической фазы TiZrO_4

произошла именно в тонкой пленке на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (как это видно по данным Раман-спектрокопии, рис. 52 б). Плёнка состава $\text{TiO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ (где $x = 50$ мол.%), также как и порошок соответствующего состава, является аморфной, вероятно, из-за низкой температуры термической обработки ксерогелей. Средний размер частиц (по данным СЭМ) составляет 7 ± 1 нм.

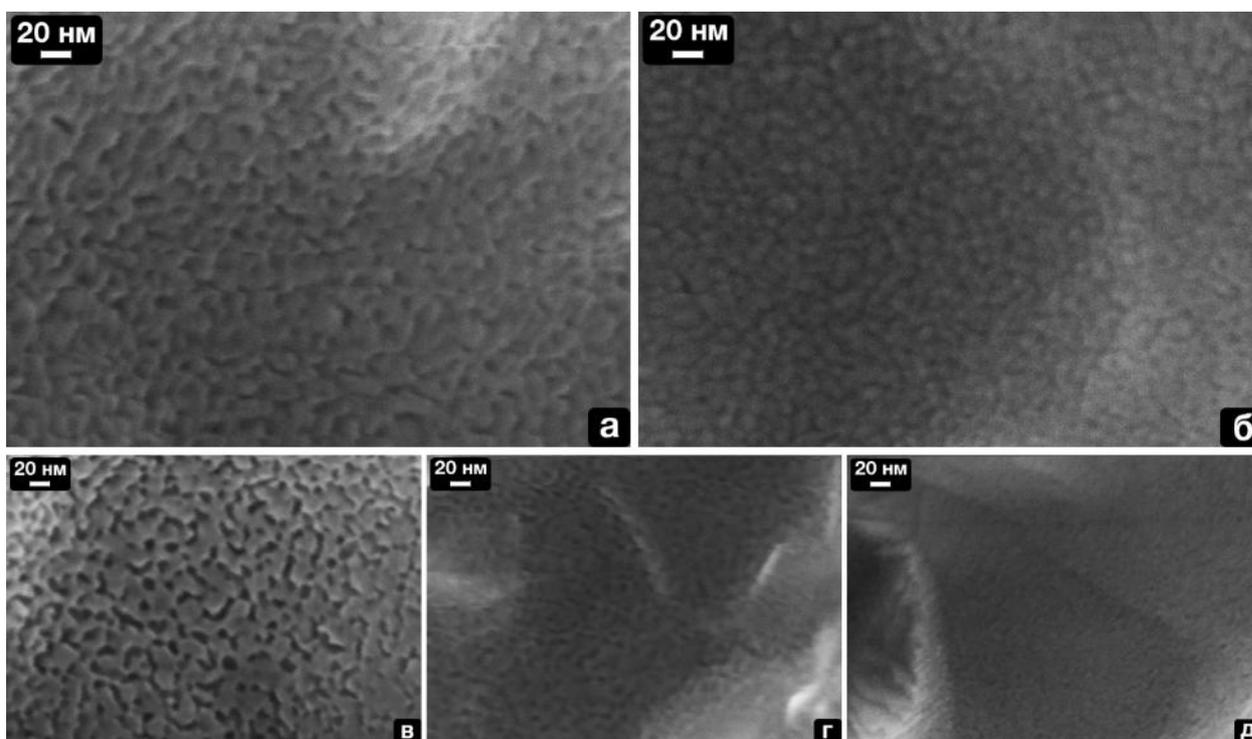


Рис. 53. Микрофотографии (СЭМ) тонких плёнок $\text{TiO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ (где $x = 0$ (а), 10 (б), 20 (в), 40 (г), 50(д) мол.%)

Таблица 13. Экспериментальные и литературные данные параметров кристаллических решеток нанопорошков $\text{TiO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ (где $x = 0$ и 10 мол.%), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrTiO_4

Состав, фаза	Параметры решетки, Å
TiO_2 , анатаз	$a=3.7937(3)$, $c=9.5219(1)$ $a=3.7842$, $c=9.5146$ [76]
$0.9\text{TiO}_2\text{-}0.1\text{ZrO}_2$, анатаз	$a=3.8041(6)$, $c=9.6000(2)$
Подложка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, корунд	$a=4.7644(1)$, $c=13.0051(2)$ $a=4.754$, $c=12.99$ [210]
ZrTiO_4 , титанат циркония	$a=4.808$, $b=5.447$, $c=5.032$ [236]

Таким образом, можно констатировать, что при относительно мягких условиях кристаллизации (500°C , 1 ч, в воздушной атмосфере) получены

кристаллические тонкие пленки со структурой анатаза для составов $\text{TiO}_2-x\text{ZrO}_2$ (где $x = 0$ и 10 мол.%), причем размер частиц во втором случае существенно (на $\sim 30\%$) ниже, чем для индивидуального диоксида титана.

Для тонкоплёночных наноматериалов составов $\text{TiO}_2-x\text{ZrO}_2$ (где $x = 0, 10, 20, 40, 50$ мол.%) изучалась, в первую очередь, чувствительность к кислороду. Селективность при определении O_2 тестировалась по сравнению с другим газам-аналитам ($\text{CH}_4, \text{H}_2, \text{CO}$). Установлено, что газочувствительные свойствами по отношению к указанным анализам при рабочих температурах 400 и 450°C обладали лишь полупроводниковые плёнки со структурой анатаза (с содержанием ZrO_2 0÷20 мол.%). Значительно аморфизированная тонкая, содержащая 40 мол.% ZrO_2 , плёнка со структурой ZrTiO_4 , который при невысоких температурах является изолятором с высокой диэлектрической константой [237, 238], и аморфная плёнка $\text{TiO}_2-x\text{ZrO}_2$ (где $x = 50$ мол.%) показали высокое значение сопротивления >1 ГОм при рабочих температурах $\leq 450^\circ\text{C}$, поэтому отклик измерить не удалось.

Как известно, детектирование кислорода возможно благодаря наличию кислородных вакансий ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) в кристаллической структуре анатаза [1, 34]. В инертной среде равновесная реакция (17) будет идти в обратном направлении, в результате образуются дополнительные электроны и сопротивление уменьшится. При увеличении концентрации кислорода и сорбции его молекул на поверхность полупроводника реакция (17) будет протекать в прямом направлении, и её результатом станет увеличение сопротивления, что позволит зафиксировать отклик ($R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$).

Плёнки составов $\text{TiO}_2-x\text{ZrO}_2$ (где $x = 0, 10$ мол.%) показали высокий отклик на кислород в широком диапазоне концентраций 1–20% при рабочей температуре детектирования 400°C (рис. 54 а). Для индивидуального TiO_2 при увеличении концентрации кислорода от 1 до 20% наблюдается увеличение величины отклика ($R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$) от 4.4 до 8.2. При допировании 10% ZrO_2 с увеличением концентрации кислорода от 1 до 20% наблюдается существенное

увеличение величины отклика (R_{O_2}/R_{Ar}) от 5.0 до 11.5, соответственно. Данные наблюдения хорошо согласуются с тем, что при допировании 10 мол.% ZrO_2 образуется твердый раствор со структурой анатаза в виде тонкой плёнки с меньшим размером частиц 9 ± 1 нм (по сравнению с 13 ± 2 нм для индивидуального TiO_2). Более высокодисперсное состояние предполагает большую удельную площадь поверхности рецепторного материала и способствует протеканию поверхностных процессов, что приводит к повышению значения отклика (R_{O_2}/R_{Ar}) по сравнению с индивидуальным TiO_2 .

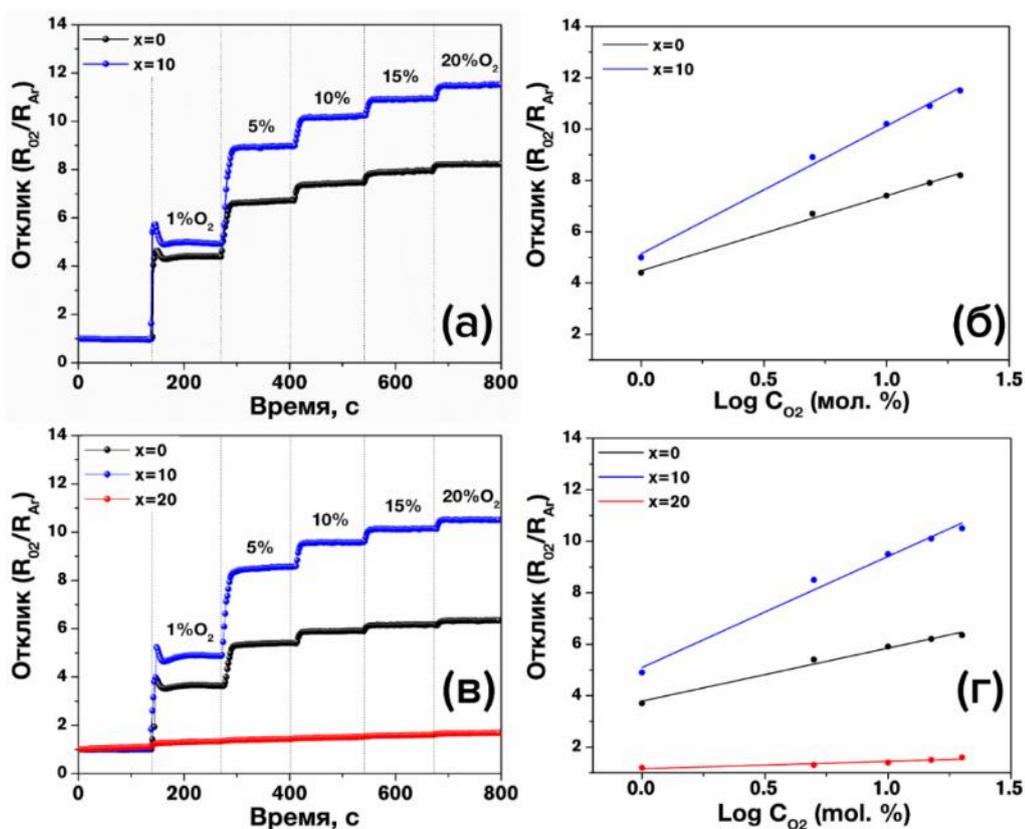


Рис. 54. Чувствительность к кислороду плёнок составов TiO_2-xZrO_2 (где $x = 0-20$ мол.%) при рабочей температуре 400 (а–б) и 450°C (в–г): экспериментальная зависимость отклика (R_{O_2}/R_{Ar}) (а и в) и зависимость отклика (R_{O_2}/R_{Ar}) от логарифма концентрации кислорода (б и г)

При увеличении рабочей температуры детектирования до 450°C наблюдалось незначительное уменьшение величины отклика при детектировании более 1% O_2 , как для индивидуального TiO_2 , так и для TiO_2 , допированного 10 мол.% ZrO_2 (рис. 54 в). Для индивидуального TiO_2 отклик

при изменении концентрации кислорода от 1 до 20% изменяется с 3.7 до 6.4, а для плёнки с 10 мол.% ZrO_2 – с 5 до 10.5. При использовании рабочей температуры 450°C удалось зафиксировать и небольшой отклик для плёнки состава TiO_2-xZrO_2 (где $x = 20$ мол.%), который изменялся от 1.3 до 1.7 при увеличении содержания кислорода в газовой среде от 1 до 20%. При более низкой рабочей температуре детектирования (400°C) сопротивление плёнки данного состава превышало пределы измерения (>1 ГОм) из-за недостаточной сплошности покрытия (рис. 55 в) и присутствия аморфных частиц, как и в случае порошка данного состава. Зависимость отклика при температурах 400–450°C линейно зависит от логарифма концентрации кислорода (рис. 55 б и г), что характерно для дефектных полупроводниковых материалов, которые используются для детектирования кислорода, таких как TiO_2 или SeO_2 [1, 119].

Стоит отметить, что плёнка $TiO_2-10\%ZrO_2$ позволила зафиксировать и при температуре 350°C отклик (R_{O_2}/R_{Ar}) на 1 и 5% O_2 равный 5.3 и 9.6, соответственно. При более высоких концентрациях кислорода сопротивление становилось более 1 ГОм и отклик зафиксировать не удалось. Тем не менее, при $T=350^\circ C$ можно фиксировать отклик, который будет выше, чем при более высоких температурах детектирования, на кислород, если снизить сопротивление материала или использовать измерительное оборудование, позволяющее измерить сопротивление более 1 ГОм.

Воспроизводимость сопротивления плёнок составов TiO_2-xZrO_2 (где $x = 0$ и 10 мол.%) при детектировании 20 % O_2 представлена на рис. 55. Видно, что после напуска воздуха (20% O_2) и переключения на аргон значение базовой линии возвращается до тех же значений сопротивлений. Однако, при последующих напусках кислорода наблюдается дрейф значений сопротивления относительно первого пуска. После 4 повторяющихся напусков значение сопротивления для индивидуального TiO_2 увеличивается на 9.1%, а для плёнки, допированной 10 мол.% ZrO_2 , на 5.2%. Это может быть связано с тем, что при повышенных температурах возможны реакции

изменения степени окисления титана с +IV до +III в межузловых позициях кристаллической решетки (22–23) [37, 38].

Как и реакция (17), реакции (22–23) являются равновесными и наиболее интенсивно будут протекать в инертной среде. Как видно по рис. 55, возвращение сопротивления базовой линии происходит стабильно и с одной скоростью, в отличие от значений сопротивления при напуске кислорода. Данные наблюдения, могут говорить о

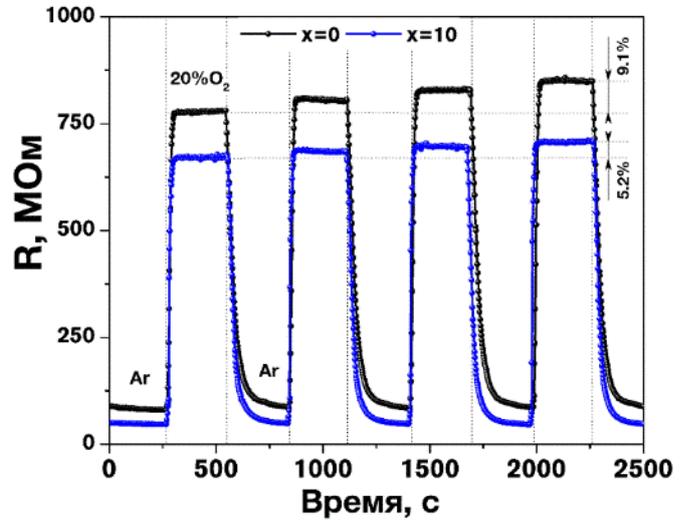


Рис. 55. Воспроизводимость сигнала при детектировании 20% O_2 для плёнок составов TiO_2-xZrO_2 (где $x = 0$ и 10 мол.%) при рабочей температуре 400°C

том, что реакции (17) и (22–23) в прямую сторону проходят с одной скоростью, а в обратную — с разной, что связано с различной концентрацией Ti^{3+} в кристаллической решетке после нового напуска кислорода. Введение в кристаллическую решетку четырехзарядного циркония способствует замещению в её узлах титана, который способен, в отличие от циркония, переходить из степени окисления +IV в +III. Таким образом происходит стабилизация решетки, поэтому для состава $TiO_2-10\%ZrO_2$ в инертной среде реакция (22) проходит менее интенсивно по сравнению с TiO_2 , что и приводит к снижению дрейфа сигнала с 9.1 до 5.2% (рис. 55).

Установлено, что время отклика при изменении концентрации кислорода не зависит от состава плёнок TiO_2-xZrO_2 (где $x = 0, 10$ мол.%). При рабочих температурах 400 и 450°C время отклика при изменении концентрации кислорода от 0 до 1% составило 6 с, для полной стабилизации сигнала требуется еще 12 с. При изменении концентрации кислорода с 1 до 5% время отклика составило 19 и 17 с, а при изменении концентрации с 15 до 20%, время отклика равно 8 и 7 с, для 400 и 450°C, соответственно (таблица 14).

Стоит добавить, что при рабочей температуре 400°C при изменении концентрации кислорода с 0 до 20% время отклика составило 30 с, что доказывает неинтегральный характер изменения времени отклика при переходе к бóльшим концентрации кислорода. Данные наблюдения являются интересными с точки зрения оценки кинетических характеристик полученных рецепторных материалов, которые можно использовать в датчиках для детектирования кислорода в различных областях применения.

Таблица 14. Время отклика при рабочих температурах 400 и 450 °С для плёнок составов $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 0, 10$ мол.%) при изменении концентрации кислорода

Изменение концентрации кислорода, «от-до», об. %	Время отклика, с	
	400°C	450°C
0-1	6	6
1-5	19	17
5-10	13	10
10-15	10	9
15-20	8	7

Для оценки селективности плёнок составов $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 0, 10$ мол.%) дополнительно изучены отклики к 0.2% H_2 и CH_4 , 0.02% CO . Механизм детектирования данных газов связан с наличием на поверхности полупроводника различных сорбированных форм кислорода (O^{2-} , O^- или O^{2-}) [19, 23], которые окисляют подходящие к поверхности газы-аналиты, в результате чего происходит снижение сопротивления полупроводника благодаря дополнительным электронам, которые выделяются в процессе окисления (раздел 1.2.2.). Как видно из представленных диаграмм (рис. 56), плёнки обладают превосходной селективностью при детектировании кислорода, отклик ($R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$) к анализируемым газам-восстановителям не превышает 1.6 и 1.4 при рабочих температурах 400 и 450°C, соответственно.

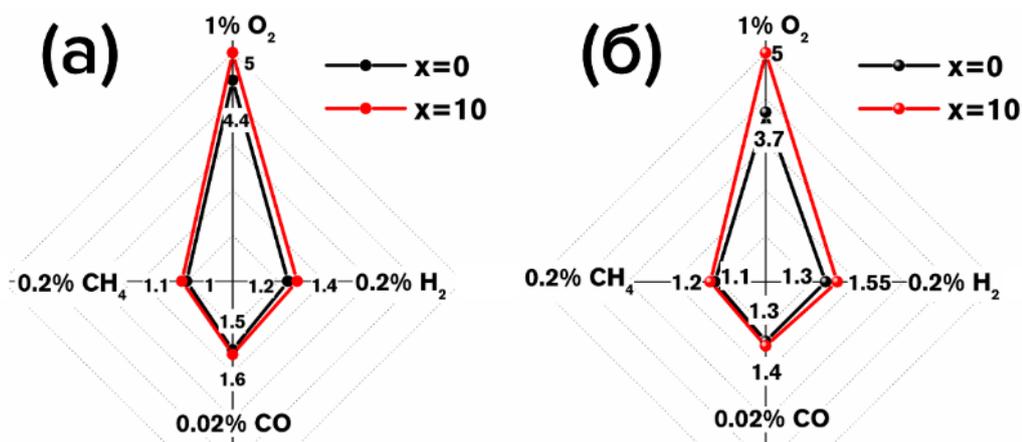


Рис. 56. Диаграммы селективности: зависимость отклика плёнок TiO₂-xZrO₂ (где x = 0, 10 мол.%) при детектировании 1%O₂ (R/R₀), 0.2% H₂ и CH₄, 0.02% CO (R₀/R) при рабочих температурах 400 (а) и 450°C (б)

Изучение хеморезистивных свойств высокодисперсного порошка шриланкита ZrTiO₄, полученного золь-гель методом

По данным РФА, Раман-спектроскопии и ДСК/ТГА установлено, что для состава TiO₂-xZrO₂ (где x = 50 мол.%) наблюдается узкий и интенсивный экзоэффект с максимумом при температуре 702°C (рис. 50), который относится к процессу кристаллизации фазы ZrTiO₄. Проведен синтез высокодисперсного нанокристаллического порошка ZrTiO₄ путём предварительного пиролиза Zr, Ti-содержащего ксерогеля в атмосфере аргона при температуре 500°C в течение 1 часа с образованием состава «ZrTiO₄-С». Данный состав далее прокаливался на воздухе при 700°C, что привело к кристаллизации фазы шриланкита ZrTiO₄ со средним размером кристаллитов 24 нм и частиц (СЭМ) 30 ± 7 нм.

Полученный порошок ZrTiO₄ изучен в качестве чувствительного материала резистивных газовых сенсоров. Для нанесения рецепторного материала использована толстоплёночная технология. Для трафаретной печати использовалась паста, которая получалась путем перемешивания порошка с этилцеллюлозой в терпинеоле до формирования при растирании в агатовой ступке стабильной вязкой суспензии. Полученная паста через

шаблон нанесилась на специализированный датчик (рис. 21). После ступенчатой сушки при 50 и 100°C образец прокаливался на воздухе при температуре 350°C в течение 1 ч для удаления органических компонентов.

Полученная толстая плёнка $ZrTiO_4$ показала высокое значение сопротивления (>1 ГОм) как в инертной среде аргона, так и на воздухе в температурном диапазоне 25–400°C, однако при рабочей температуре 450°C удалось зафиксировать высокий отклик на кислород. На рис. 57 (а) представлены экспериментальные зависимости отклика R_{O_2}/R_{Ar} от содержания кислорода в газовой смеси. Отклик R_{O_2}/R_{Ar} на 1% O_2 составляет 1.8, при увеличении содержания кислорода до 5, 10, 15 и до 20% отклик R_{O_2}/R_{Ar} увеличивается соответственно до 2.5, 2.9, 3.3 и 3.5. Получаемый сигнал прекрасно воспроизводится, что можно видеть на рис. 57 (б).

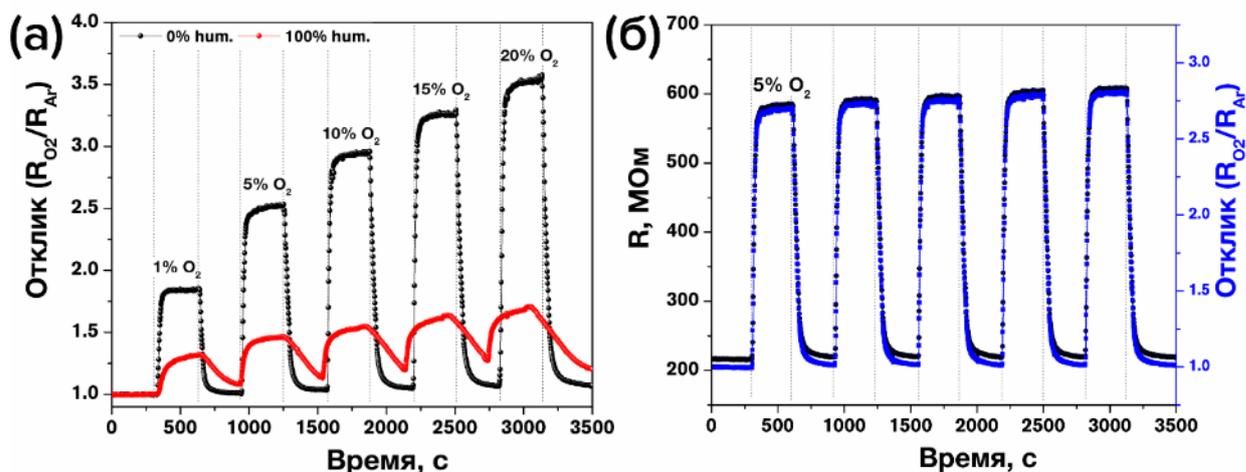


Рис. 57. Резистивный отклик толстой нанокристаллической пленки $ZrTiO_4$ на 1–20% O_2 при 0 и 100% влажности (а) и воспроизводимость сигнала при детектировании 5% O_2 (б), рабочая температура 450°C

Механизм детектирования кислорода является классическим для материалов резистивного типа и относится к дефектному типу, где газообразный кислород занимает кислородные вакансии ($V_{O^{\bullet\bullet}}$) в соответствии с равновесной реакцией (17).

Дополнительно для изучения влияния влажности на получаемый сигнал при детектировании кислорода изучена чувствительность на O_2 при

100% влажности (рис. 57 а). Установлено, что влажность отрицательно сказалась на величину отклика R_{O_2}/R_{Ar} , который уменьшился в 1.4 раза (до 1.3 для 1% O_2) и в 2 раза (до 1.7 для 20% O_2).

Имеющиеся публикации, в которых $ZrTiO_4$ используются в качестве импедансного сенсора на влажность [136, 137], инициировали эксперимент по детектированию именно влажности в воздухе. При рабочей температуре 450°C зафиксирован небольшой отклик на влажность $R_{\text{влаж.возд}}/R_{\text{возд}}$ (где $R_{\text{влаж.возд}}$ – сопротивление во влажном, а $R_{\text{возд}}$ – сопротивление в сухом воздухе), на который практически не влияло конкретное значение влажности: отклик составил порядка ~ 2.1 при 25, 50, 75 и 100% влажности. Таким образом, в качестве чувствительного материала в составе хеморезистивного газового сенсора полученных нанопорошков $ZrTiO_4$ может быть скорее индикатором на влажность. Детектирование же различного содержания влажности в атмосфере сенсором данного типа не представляется возможным.

Дополнительно для $ZrTiO_4$ изучена чувствительность к другим газам-аналитам. В частности, при рабочей температуре 450°C зафиксирован небольшой резистивный отклик R_0/R на 100 ppm CO и 1% CH_4 , который не превысил 1.7. Однако титанат циркония показал высокий воспроизводимый отклик на водород в широком диапазоне концентраций, что можно видеть из рис. 58. Значение отклика $R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$ увеличивается с 1.5 до 5.5 при увеличении содержания концентрации водорода с 200 до 10000 ppm. Для водорода (как и для CO, CH_4) механизм детектирования, вероятнее всего, является классическим для хеморезистивных полупроводниковых материалов [19] и сводится к окислению газов-аналитов имеющимися на поверхности материала сорбированными формами кислорода (O^{2-} , O^- или O^{2-}), в результате чего происходит снижение сопротивления полупроводника благодаря дополнительным электронам, которые выделяются в процессе окисления газов-аналитов. Тем не менее, механизм детектирования этих аналитов требует дальнейшего изучения, так как водород также может встраиваться в кристаллическую решетку материала, подобно кислороду.

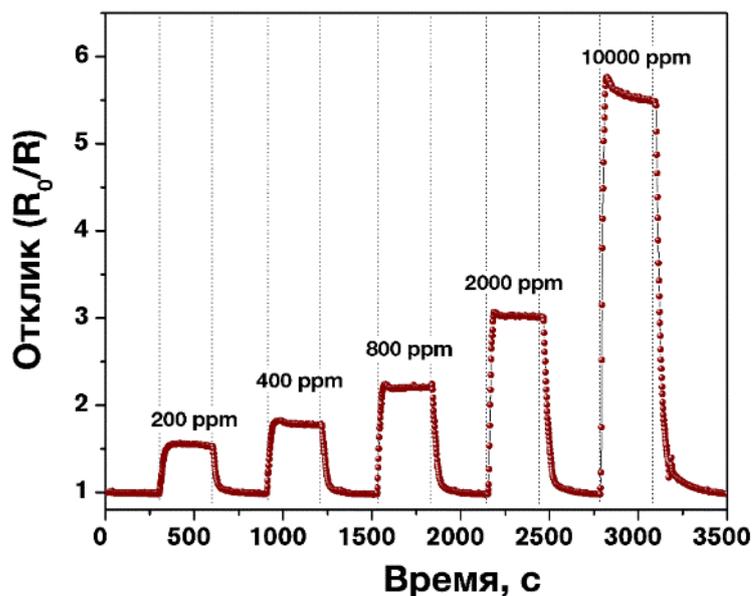


Рис. 58. Резистивный отклик толстой нанокристаллической плёнки $ZrTiO_4$ на 200-10000 ppm H_2 при рабочей температуре $450^\circ C$

Таким образом в отличие от толстопленочной технологии, тонкие плёнки титаната циркония не показали резистивного отклика на кислород, что может быть связано с недостаточной степенью кристалличности получаемого материала. Несмотря на то, что в Раман-спектрах тонких плёнок (рис. 52 б) присутствуют моды (для оксида $TiO_2-40\%ZrO_2$), сопротивление данного 2D-наноматериала при температуре $450^\circ C > 1$ ГОм. То есть данный характер Раман-спектров может свидетельствовать не о массовой кристаллизации $ZrTiO_4$ в тонкой плёнке, а скорее, к формированию нанодоменов соответствующей фазы. Полная её кристаллизация проходит при более высоких температурах ($\sim 700^\circ C$, рис. 50). Большая доля аморфизированного вещества в плёнках $TiO_2-40\%ZrO_2$ косвенно подтверждается СЭМ (рис. 53 г), где на микрофотографиях не прослеживается четкая структурированность.

Выводы по разделу 3.3.

Таким образом золь-гель методом с применением в качестве прекурсоров алкоксоацетилацетонатов металлов получены порошки и тонкие

плёнки составов $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 0, 10, 20, 40, 50$ мол.%). Показано, что тонкие плёнки составов $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 0, 10$ и 20 мол.%) имеют кристаллическую структуру анатаза, средний размер частиц по данным СЭМ составляет $13 \pm 2, 9 \pm 1$ и 28 ± 7 нм, соответственно, причем последний состав значительно агломерирован.

Отмечено, что благодаря ориентирующему действию подложки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ тонкая пленка состава, содержащего 40 об. % ZrO_2 , имеет признаки формирования областей упорядоченности на основе фазы шриланкита TiZrO_4 (по данным Раман-спектроскопии). В полученном по аналогичному методу порошке $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 40$ мол.%) формирование зародышей кристаллических фаз не наблюдалось.

Плёнки составов $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 0$ и 10 мол.%) показали высокий воспроизводимый отклик на кислород в широком диапазоне концентраций (1-20%) при относительно низких рабочих температурах 400 и 450°C. Выявлено, что при введении в структуру 10% ZrO_2 происходит уменьшение среднего размера частиц с сохранением фазы анатаза, что способствует увеличению отклика на кислород во всем концентрационном интервале. Причем снижение отклика на кислород при повышении рабочей температуры с 400 до 450°C для допированного 10 мол.% ZrO_2 диоксида титана значительно ниже, чем для индивидуального TiO_2 . Введение в кристаллическую решётку анатаза Zr^{4+} способствует снижению дрейфа базовой линии. Для состава $\text{TiO}_2\text{-10%ZrO}_2$ показана возможность детектирования с высоким откликом кислорода с концентрациями $\leq 5\%$ и при рабочей температуре 350°C.

Показано, что полученные тонкие плёнки $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 0$ и 10 мол.%) обладают хорошей селективностью к кислороду, отклик к другим газам-аналитам ($\text{H}_2, \text{CH}_4, \text{CO}$) не превышает 1.6 и 1.4 при рабочих температурах 400 и 450°C, соответственно.

Впервые для нанокристаллического состава ZrTiO_4 , нанесенного в качестве чувствительного слоя хеморезистивного газового сенсора по толстопленочной методике, показана возможность детектирования кислорода

и водорода (при рабочей температуре 450°C). Установлено, что полученный по разработанной методике рецепторный слой может быть применен лишь как индикатор влажности, а не сенсор (как это отмечалось в литературе), поскольку отклик на влажность практически не зависит от конкретного значения (25, 50, 75, 100%) и составляет ~ 2.1.

3.4. Использование печати высокого разрешения для получения газочувствительной плёнки $\text{TiO}_2\text{-}10\%\text{ZrO}_2$

Полученный раствор прекурсоров класса алкоксоацетилацетонатов циркония-титана (с целевым содержанием оксидов 90% $\text{TiO}_2\text{-}10\%\text{ZrO}_2$) апробирован в качестве функциональных чернил для *ink-jet* печати высокого разрешения принтером *Dimatix DMP-2831* (Fujifilm Dimatix Inc)¹¹. Технические условия печати плёнки приведены в разделе 2.3; Кристаллизация выполнена при аналогичных условиях, что и серия плёнок $\text{TiO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$, нанесённых методом *dip-coating*: 500°C, 1 ч. Нанесено 2 слоя в 1 цикле, а после определения всех характеристик нанесен третий слой $\text{TiO}_2\text{-}10\%\text{ZrO}_2$.

По Раман-спектрам (рис. 59) видно, что на поверхности датчиков сформирована тонкая оксидная плёнка с кристаллической решеткой анатаза [233, 234] о чем свидетельствует появление интенсивного пика при 141 см^{-1} (E_g мода) и менее интенсивных при 395, 518, 636 см^{-1} (B_{1g} , A_{1g}/B_{1g} и E_g моды

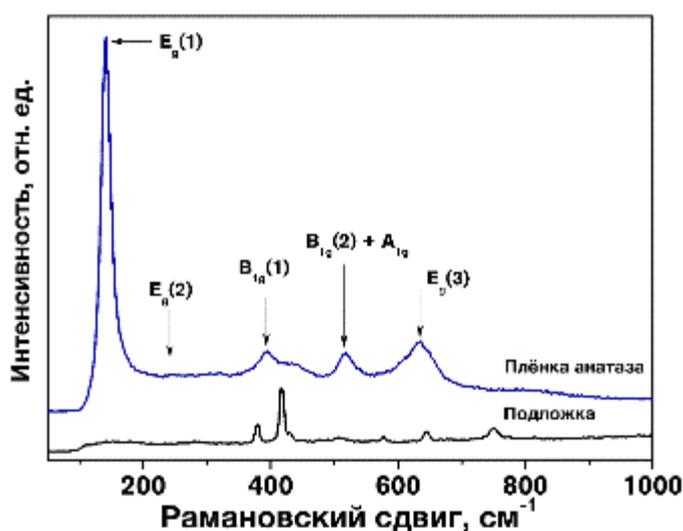


Рис. 59. Раман-спектры тонкой плёнки $\text{TiO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ (где $x=10$ мол.%), полученной методом *ink-jet* печати, и подложки Al_2O_3

¹¹ Данная работа выполнена совместно с компанией ООО «АкКо Лаб».

соответственно), при $\sim 199 \text{ см}^{-1}$ (E_g мода) наблюдается плечо. Некоторое смещение положения максимумов может свидетельствовать о формировании твердого раствора $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$.

Сканирующая электронная микроскопия (рис. 60 а–г) показала, что в результате нанесения первых двух слоев $\text{TiO}_2\text{-10\%ZrO}_2$ поликристаллическая Al_2O_3 -подложка покрыта тонкой оксидной плёнкой, при этом на дефектах во впадинах между зёрнами Al_2O_3 присутствуют разрывы. Большее увеличение позволило установить, что газочувствительное оксидное покрытие представляет собой многослойный ажурный материал, составленный из агрегатов частиц диаметром $11 \pm 2 \text{ нм}$. Толщина одного слоя составляет 1–2 диаметра оксидных частиц, т.е. около 20 нм. Для 3-го слоя средний размер оксидных частиц, полученный в результате анализа микрофотографий, в пределах погрешности совпадает со значением, полученным для двухслойного покрытия, и составляет $10 \pm 2 \text{ нм}$ (рис. 60 д–е).

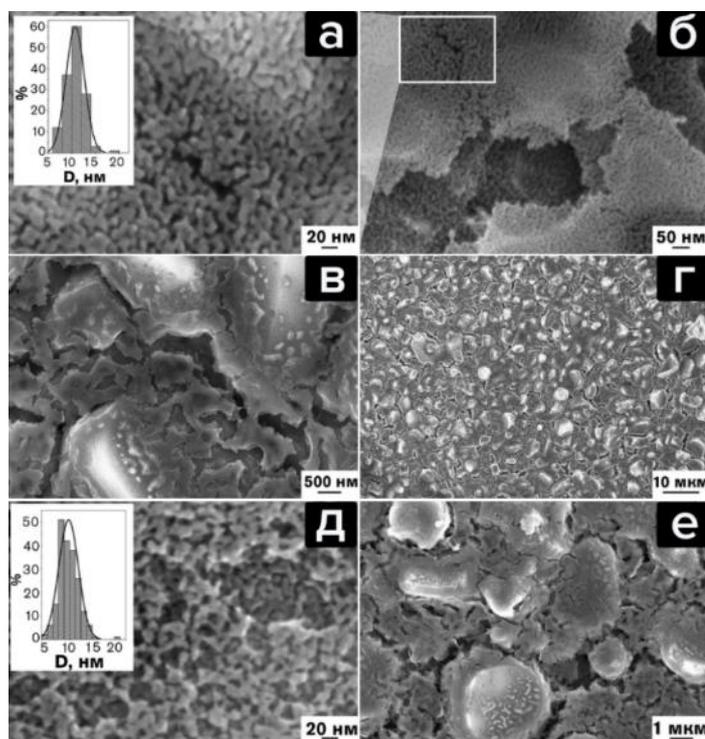


Рис. 60. Микрофотографии (СЭМ) тонкой плёнки $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 10$ мол.%), полученной методом ink-jet печати: двухслойные (а–г) и трехслойные (д–е)

Механизм детектирования кислорода и других газов-аналитов аналогичен механизму, описанном в предыдущем разделе. Плёнка $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 10$ мол.%) показала высокий отклик ($R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$) на кислород в широком диапазоне концентраций 1–20% (для двухслойного покрытия, рис. 61 а) и 0.2–20% (для трехслойного покрытия, рис. 61 б) при рабочих температурах детектирования 400 и 450°C.

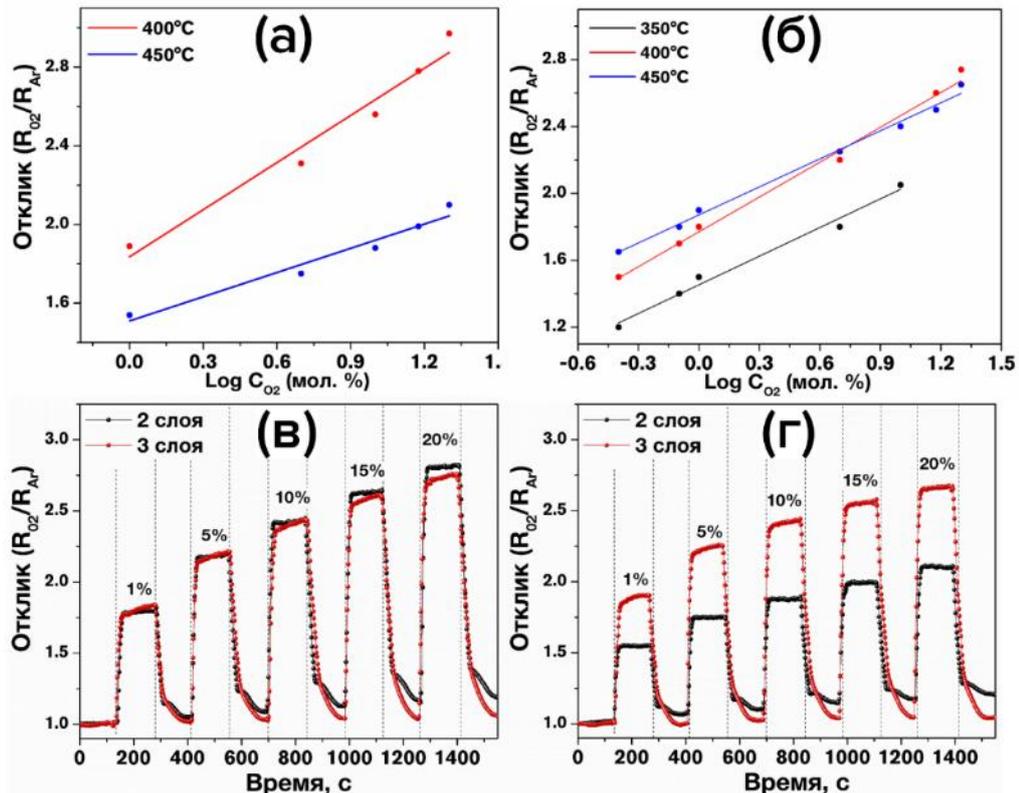


Рис. 61. Чувствительность к кислороду плёнки $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 10$ мол.%), полученной методом ink-jet печати: зависимость отклика ($R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$) от логарифма концентрации при рабочих температурах 350–450°C для двухслойного покрытия (а) и трехслойного (б) и экспериментальная зависимость отклика ($R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$) при 400 (в) и 450°C (г) от концентрации кислорода

Для трехслойного покрытия удалось добиться снижения рабочей температуры детектирования до 350°C в диапазоне концентраций кислорода 0.2–10% (рис. 61 б), где отклик увеличился от 1.2 до 2.1, соответственно. При больших концентрациях кислорода сопротивление превысило 1 Гом, поэтому отклик зафиксировать не удалось. Для двухслойного покрытия при увеличении содержания кислорода в газовой смеси от 1 до 20% отклик

(R_{O_2}/R_{Ar}) увеличился от 1.9 до 3.0 (при 400°C) и от 1.5 до 2.1 (при 450°C), для трехслойного покрытия при увеличении содержания кислорода в газовой смеси от 0.2 до 20% отклик (R_{O_2}/R_{Ar}) увеличился от 1.5 до 2.8 (при 400°C) и от 1.7 до 2.7 (при 450°C). Зависимость отклика линейно зависит от логарифма концентрации кислорода (рис. 61 а–б), что характерно для дефектных полупроводниковых материалов, таких как TiO_2 или SeO_2 [119], которые используются для детектирования кислорода.

На рис. 61 (в–г) представлены экспериментальные данные при детектировании кислорода при рабочих температурах 400 и 450°C для двух- и трехслойного покрытий. При рабочей температуре 400°C отклик для двух- и трехслойных оксидных покрытий практически одинаков. Но при 450°C, отклик у трехслойного покрытия значительно выше, чем у двухслойного, что может быть связано с большей сплошностью покрытия и усилением диффузионных процессов при большей температуре. Данные хорошо воспроизводятся (рис. 62), дрейф получаемых значений, после двух циклов напуска 5% O_2 при рабочей температуре 400°C составляет ~4%.

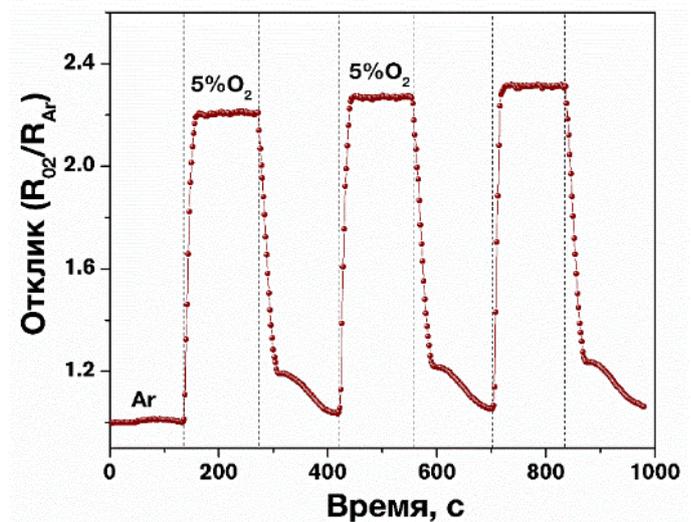


Рис. 62. Воспроизводимость сигнала плёнки TiO_2-xZrO_2 (где $x = 10$ мол.%), полученной методом ink-jet печати, при детектировании 5% O_2 при рабочей температуре 400°C

Для полученных плёнок рассчитано также время отклика при детектировании кислорода. Для 2-х слойного покрытия время отклика увеличивается от 20 до 25 с (при 400°C) и от 16 до 20 с (при 450°C) при увеличении содержания кислорода от 1 до 20%. При нанесении третьего слоя, наблюдается незначительное ухудшение кинетики процесса: время отклика увеличивается от 19 до 28 с (при 400°C) и от 20 до 28 с (при 450°C), при

увеличении содержания кислорода от 1 до 20%. Это также может быть связано с ростом роли диффузионных процессов с увеличением толщины покрытия. Помимо чувствительности напечатанной тонкой плёнки $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 10$ мол.%) к кислороду изучались возможности детектирования в воздухе при рабочей температуре 450°C таких аналитов, как H_2 , CH_4 и CO . Как видно на диаграмме (рис. 63), отклики (R_0/R) на H_2 , CH_4 и CO при $T=450^\circ\text{C}$ получились ниже, чем на 1% O_2 и не превышают 1.3 (при 400°C) и 1.4 (при 450°C). Нанесение третьего слоя, способствует увеличению величины отклика на H_2 , CH_4 и CO , как и на O_2 , хотя отклик последнего значительно выше (рис. 63 б). При измерении же откликов на 1 % CO_2 и 100 ppm NO_2 установлено, что чувствительность материала к этим газам отсутствует.

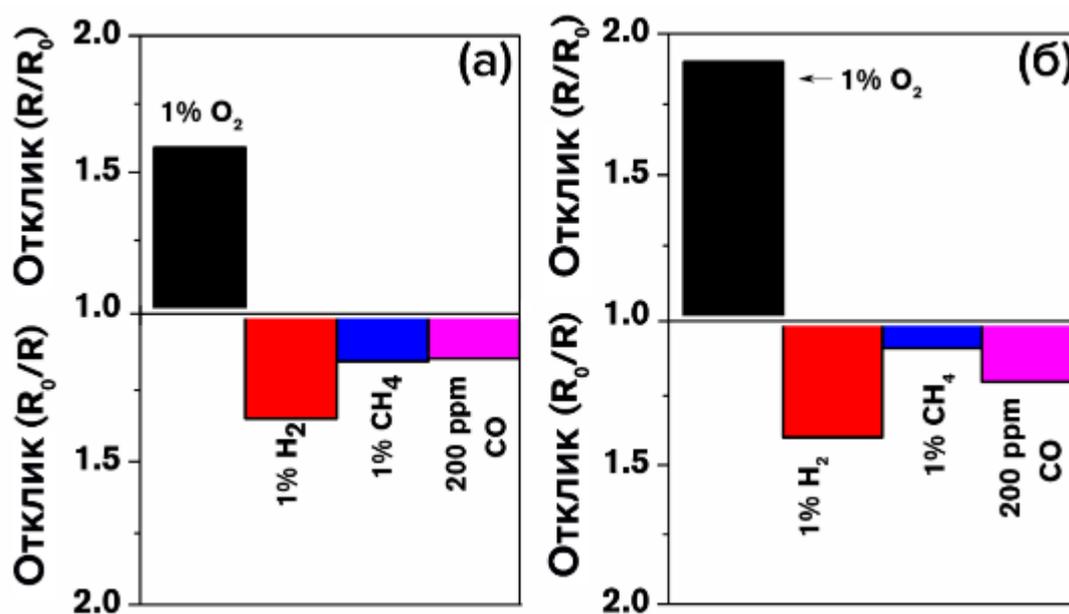


Рис. 63. Изменение значений откликов R/R_0 (для газа-окислителя: 1 % O_2) и R_0/R (для газов-восстановителей: 200 ppm CO , 1% H_2 и CH_4) двухслойной (а) и трехслойной (б) плёнки $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 10$ мол.%), полученной методом ink-jet печати, при рабочей температуре 450°C

Заключение по разделу 3.4.

Резюмируя, можно сказать, что в рамках работы показана перспективность применения растворов гетеролигандных прекурсоров класса алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве функциональных чернил для

ink-jet печати тонких наноструктурированных газочувствительных пленок состава $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 10$ мол.%) как компонентов полупроводниковых химических газовых сенсоров на кислород.

По данным Раман-спектроскопии установлено, что использованный режим *Ink-jet* печати позволил получить однофазную тонкую оксидную пленку со структурой анатаза. Сканирующая электронная микроскопия показала, что полученное оксидное покрытие представляет собой многослойный ажурный 2D-наноматериал, состоящих из частиц диаметром 10–11 нм.

Тонкая наноструктурированная плёнка состава $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 10$ мол.%) показала высокий селективный и воспроизводимый отклик при детектировании кислорода в широком диапазоне концентраций 0.2–20% при рабочих температурах детектирования 350–450°C. Это может быть использовано во многих областях науки и техники для качественного и количественного контроля кислорода в атмосфере, в частности, при контроле автомобильных выхлопов, в системах кондиционирования или в камерах гипербарической оксигенации.

Метод *ink-jet* печати показал свою универсальность и применимость при создании наноструктурированных рецепторных слоев сложного химического состава в микромаштабе, что в дальнейшем может быть использовано при создании мультиоксидных сенсорных систем [45] (с размером чипа 100×100 мкм и ниже [46]), способных одновременно детектировать широкую группу газов-аналитов (данный рецепторный слой может отвечать за детектирование кислорода), используя различные математические способы обработки сигнала, например, линейный дискриминантный анализ (Linear Discriminant Analysis, LDA) [47, 48] или метод главных компонент (Principal Component Analysis, PCA) [49].

3.5. Получение методом молекулярного наслаивания и исследование газочувствительных свойств тонкой плёнки TiO_2 ¹²

Методика нанесения плёнки TiO_2 методом МН подробно описана в разделе 2.3. Из-за малой толщины покрытия методом РФА не удалось обнаружить фаз помимо $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Pt (подложка), поэтому фазовый состав полученной тонкой плёнки TiO_2 изучен с помощью Раман-спектроскопии. На спектре (рис. 64) наблюдаются четыре моды с максимумами при 145 (E_g), 638 (E_g), 397 (B_{1g}) и 518 cm^{-1} (A_{1g} или B_{1g}), характеризующие кристаллическую решётку фазы анатаза [233, 234]. Помимо этого наблюдаются шесть мод, относящихся к подложке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с кристаллической решеткой корунда [209]: пять мод E_g при 380, 431, 450, 578, 751 cm^{-1} и одна мода A_{1g} при 419 cm^{-1} . Мод, относящихся к фазе рутила [234], найдено не было.

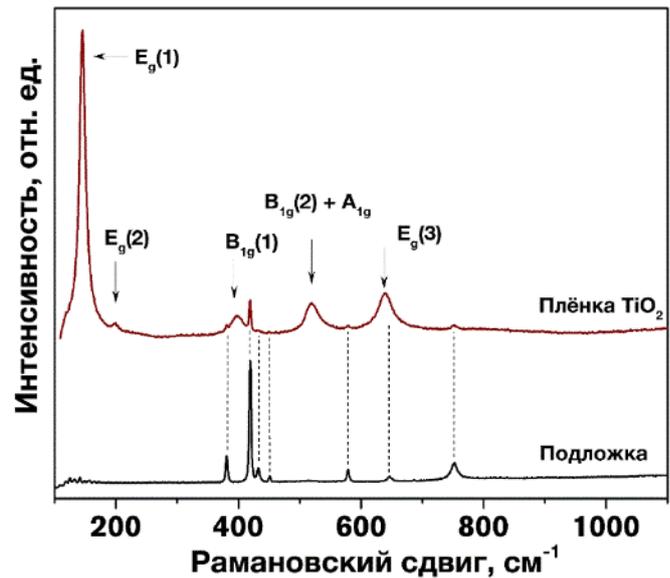


Рис. 64. Раман-спектры тонкой плёнки TiO_2 , полученной методом молекулярного наслаивания, и подложки Al_2O_3

Микроструктура полученных плёнок TiO_2 изучена с применением сканирующей электронной микроскопии. Как следует из данных рис. 65 (а), с использованием метода МН синтезировано сплошное (без разрывов) титаноксидное покрытие, полностью покрывающее частицы оксида алюминия подложки, несмотря на свойственный ей большой перепад высот ($R_a \sim 0.4$ мкм). Толщина нанесенного слоя диоксида титана, оцененная на основании предыдущих экспериментов по нанесению соответствующих слоев

¹² Данная работа выполнена совместно с Санкт-Петербургским государственным технологическим институтом (техническим университетом), д.х.н. А.А. Малыгиным и сотрудниками кафедры Химической нанотехнологии и материалов электронной техники.

на поверхности кварцевых волокон при создании волоконно-оптических датчиков давления [239], составила не менее 30 нм. На микрофотографии с большим разрешением (рис. 65 б) можно видеть, что полученная тонкая пленка TiO_2 состоит из отдельных частиц со средним размером $d_{\text{ср.}} = 34.9 \pm 3.1$ нм.

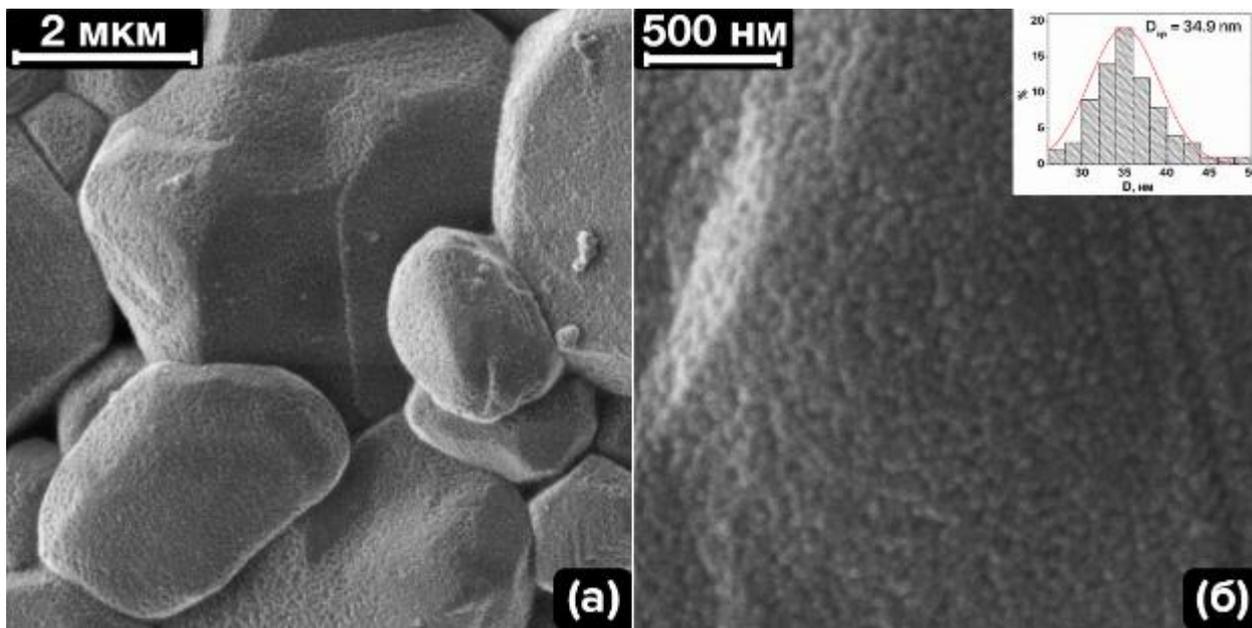


Рис. 65. Микрофотографии СЭМ: зерна подложки Al_2O_3 , покрытые плёнкой TiO_2 (а), и микроструктура тонкой наноструктурированной плёнки TiO_2 при большем увеличении (б)

Механизм детектирования кислорода аналогичен механизму, который рассматривался в предыдущих разделах, и заключается в протекании реакции (17) между молекулярным кислородом из газовой фазы и кислородными вакансиями ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$).

При изучении газочувствительных свойств полученная тонкая наноструктурированная плёнка TiO_2 уже при рабочей $T=150^\circ\text{C}$ показала резистивный отклик на кислород в диапазоне концентраций 0.2–10% (рис. 66), что существенно ниже рабочих температур при использовании пленок диоксида титана, полученных с применением золь-гель процесса. Более высокая чувствительность, по-видимому, обусловлена, сплошностью полученного методом МН оксидного покрытия, что позволило создать более высокую поверхность контакта с газом-аналитом. При синтезе золь-гель

методом, по-видимому, шероховатость исходной подложки нивелируется, что приводит к уменьшению поверхности контакта с кислородом.

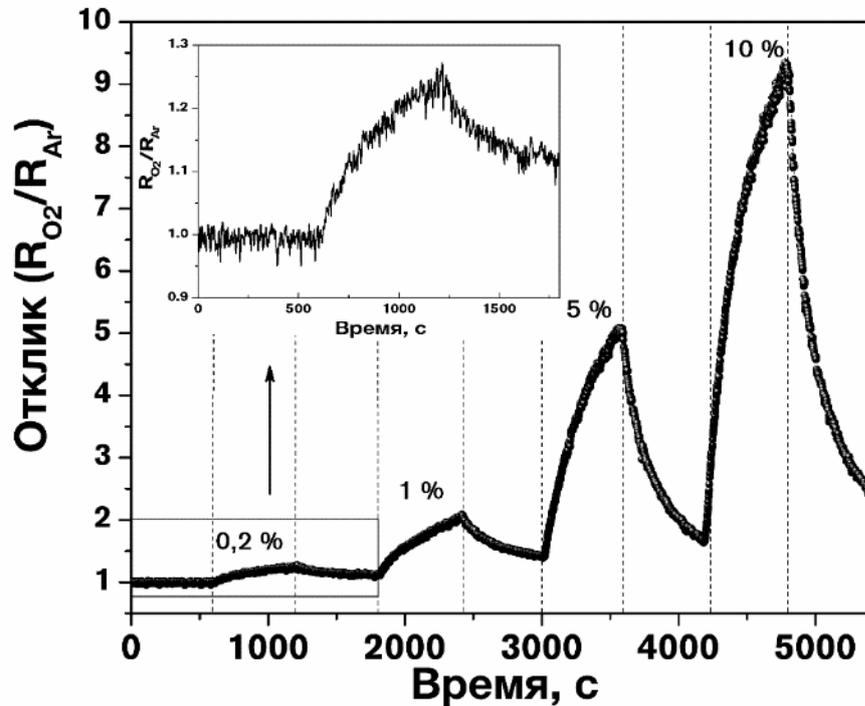


Рис. 66. Изменение отклика тонкой плёнки TiO_2 , полученной методом молекулярного наплаивания, при различном содержании кислорода в газовой среде при рабочей $T=150^\circ C$.

На врезке более крупно показан участок для детектирования 0,2 % O_2

Как видно из графика (рис. 66), форма отклика имеет относительно пологий вид только при самой маленькой концентрации кислорода – 0,2%, где величина отклика $R_{O_2}/R_{Ar}=1.24$, время отклика $t_{0-90}=139$ секунд, а время восстановления более 10 минут. При увеличении концентрации кислорода уже до 1% наблюдается изменение формы сигнала, связанной с изменением кинетики – увеличением времени установления равновесия процессов сорбции-десорбции. В результате даже при проществе 10 мин сигнал не выходит на плато, т.е. время отклика и время восстановления для концентраций 1, 5, 10% O_2 составляет >10 мин. Этот факт может быть объяснен очень высокой энергией активации типичной реакции (17) взаимодействия между газообразным кислородом, кислородными вакансиями и электронами зоны проводимости TiO_2 [1] при данной температуре. Тем не

менее, наблюдаемые значения отклика R_{O_2}/R_{Ar} достаточно велики – до 9.5 для 10% O_2 .

При увеличении рабочей температуры детектирования до 200, 250 и 300°C наблюдается улучшение кинетики поверхностных процессов и стабилизация формы получаемого сигнала (рис. 67 а): время отклика и время восстановления (t_{0-90}) снижается, а форма сигнала становится более близкой к прямоугольной. Снижение величины отклика происходит, по-видимому, из-за смещения механизмов проводимости в соответствии с [23, 33, 240].

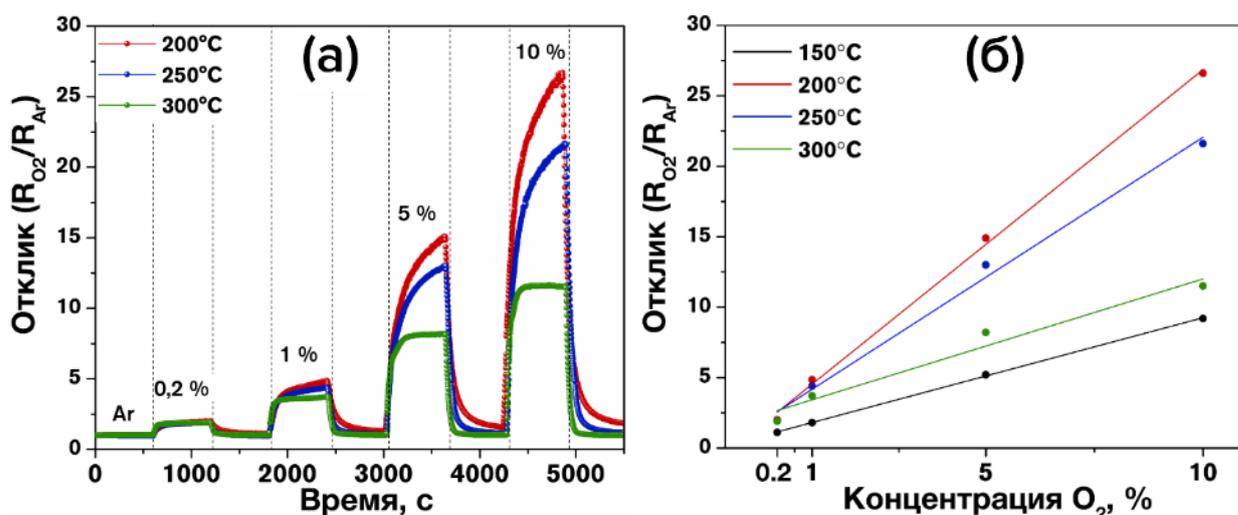


Рис. 67. Чувствительность к 0.2–10% O_2 тонкой плёнки TiO_2 , полученной методом молекулярного наслаивания: экспериментальные данные при $T=200–300^\circ C$ (а) и зависимость отклика от содержания кислорода при $T=150–300^\circ C$ (б)

Так, при рабочей температуре 200°C наблюдалась наибольшая величина отклика R_{O_2}/R_{Ar} во всем изученном диапазоне концентраций кислорода 0.2 – 10 % (где R_{O_2}/R_{Ar} увеличивается с 2 до 26.6) – рис. 67, табл. 15 (в таблице 15 отклик R_{O_2}/R_{Ar} обозначен – S1). Изменение величины отклика происходит как следствие ускорения процессов, описанных реакцией (17). Хотя при данной температуре и наблюдаются превосходные значения величины отклика при детектировании кислорода, кинетика данной реакции не так хороша, что также может быть связано с повышенной энергией активации при относительно низкой температуре (200°C). При данной

температуре наблюдались плохие кинетические характеристики: величины t_{0-90} времени отклика и восстановления (в таблице 15 обозначены, как t_1 и t_2 , соответственно) при возрастании содержания кислорода от 0.2 до 10% увеличивались с 167 (0.2 %) до 408 (10 %) и 225 (0.2 %) до 634 с (10 %), соответственно. Тем не менее, эти характеристики несколько лучше, чем при 150°C, что очень важно при использовании тонких пленок TiO_2 для прикладных целей.

Таблица 15. Значения откликов R_{O_2}/R_{Ar} (S1), времени отклика t_{0-90} (t_1) и времени восстановления t_{0-90} (t_2) при температурах детектирования 200, 250 и 300°C для тонкой плёнки TiO_2 , полученной методом молекулярного наслаивания

T, °C	Концентрация кислорода, %											
	0.2			1			5			10		
	S1	t_1 , с	t_2 , с	S1	t_1 , с	t_2 , с	S1	t_1 , с	t_2 , с	S1	t_1 , с	t_2 , с
200	2.0	167	225	4.8	306	397	14.9	400	486	26.6	408	634
250	1.9	88	173	4.4	225	315	13.0	367	439	21.6	390	531
300	1.9	42	70	3.8	75	132	8.2	168	133	11.5	185	186

Увеличение рабочей температуры до 250°C не привело к кардинальному снижению R_{O_2}/R_{Ar} по сравнению с 200°C. Так, величина отклика во всем диапазоне концентраций кислорода незначительно уменьшилась и составила 1.9 и 21.6 для содержания кислорода 0.2 и 10 %, соответственно. Форма получаемого сигнала близка к таковой форме при 200°C (как это видно на рис. 67 а), что нашло отражение в кинетических характеристиках: величина времени отклика t_{0-90} при увеличении содержания O_2 от 0.2 до 10 % возрастает с 88 до 390 с, а времени восстановления t_{0-90} – с 173 до 531 с, соответственно. При более низких концентрациях кислорода наблюдается значительное снижение времени отклика и восстановления, по сравнению таковым с 200°C: при концентрации 0.2% O_2 время отклика уменьшается почти в 2 раза. При концентрации 10% O_2 t_{0-90} несколько меньше, чем при температуре детектирования 200°C: время восстановления по

сравнению с 200°C снижается во всем концентрационном интервале в 1.1–1.3 раза. Таким образом, увеличение рабочей температуры детектирования на 50°C не приводит к значительному падению величины отклика, а кинетические характеристики для больших концентраций кислорода (>1%) практически не изменяются (таблица 15).

При температуре детектирования 300°C наблюдается снижение величины отклика при концентрациях >0.2% O₂ (R_{O_2}/R_{Ar} для 0.2% составляет 1.9, что близко к этому показателю для более низких температур 200 и 250°C) для содержания 1% O₂ R_{O_2}/R_{Ar} составляет 3.8, а для 10% O₂ – уже 11.5. Тем не менее, эти значения являются высокими и достаточными для количественного детектирования кислорода. Увеличение рабочей температуры в значительной степени влияет на форму получаемого сигнала (рис.66 а): она становится близкой к прямоугольной, что находит отражение в значительном улучшении кинетических характеристик. Величина времени отклика t_{0-90} при увеличении концентрации кислорода с 0.2 до 10% возрастает с 42 до 185 с, а величина времени восстановления – с 70 до 186 с, соответственно, что более чем 2 раза быстрее по сравнению с более низкими рабочими температурами детектирования 200 и 250°C. Совмещение высокой величины отклика с хорошими кинетическими характеристиками делают весьма привлекательным использование данного рецепторного материала для детектирования кислорода при этой температуре.

Наглядно графическое представление о разнице в зависимости от рабочих температур формы получаемого сигнала, времени отклика и времени восстановления при напуске 1% O₂ приведено на рис. 68. Видно, что по мере увеличения рабочей температуры детектирования наблюдается изменение формы сигнала в сторону более пологой из-за изменения кинетики процессов сорбции и десорбции кислорода на поверхности TiO₂, что находит отражение в изменении времени отклика и времени восстановления. При увеличении рабочей температуры детектирования с 200 до 300°C наблюдается

систематическое снижение времени отклика t_{0-90} с 306 до 75 с и времени восстановления t_{90-0} с 397 до 132 с.

На рис. 67 (б) представлена зависимость отклика (R_{O_2}/R_{Ar}) от концентрации кислорода в газовой смеси при рабочих температурах детектирования 150–300°C. Видно, что зависимость отклика от концентрации O_2 является линейной, в отличие от рецепторных материалов, полученными золь-гель методом, которые были рассмотрены в предыдущих главах. Данное изменение

связано с тем, что плёнка TiO_2 позволяет детектировать кислорода при гораздо более низких температурах (150–300°C), в отличие от плёнок, полученных золь-гель методом (>350°C). Логарифмическая зависимость парциального давления кислорода (концентрации кислорода) от величины отклика типична для полупроводниковых материалов при повышенных температурах [1], при которых сильнее проявляется влияние различных носителей заряда (электронов и дырок).

Воспроизводимость сигнала при напуске 1% O_2 при рабочей температуре детектирования 300°C представлена на рис. 69 (черный маркер). Видно, что величина отклика, форма сигнала, а также время отклика и время восстановления полностью воспроизводится даже после 4 циклов напуска газа.

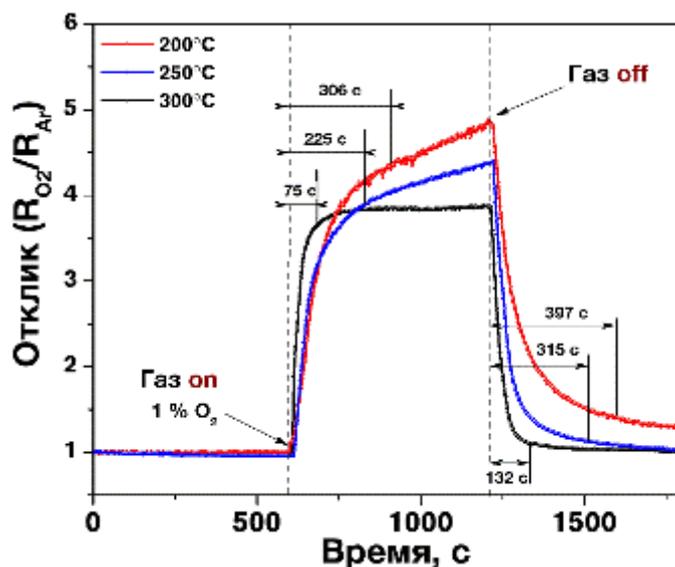


Рис. 68. Графическое изображение кинетических характеристик (времени отклика и времени восстановления) тонкой плёнки TiO_2 , полученной методом молекулярного наплаивания, при напуске 1% O_2 при рабочих температурах 200, 250 и 300°C

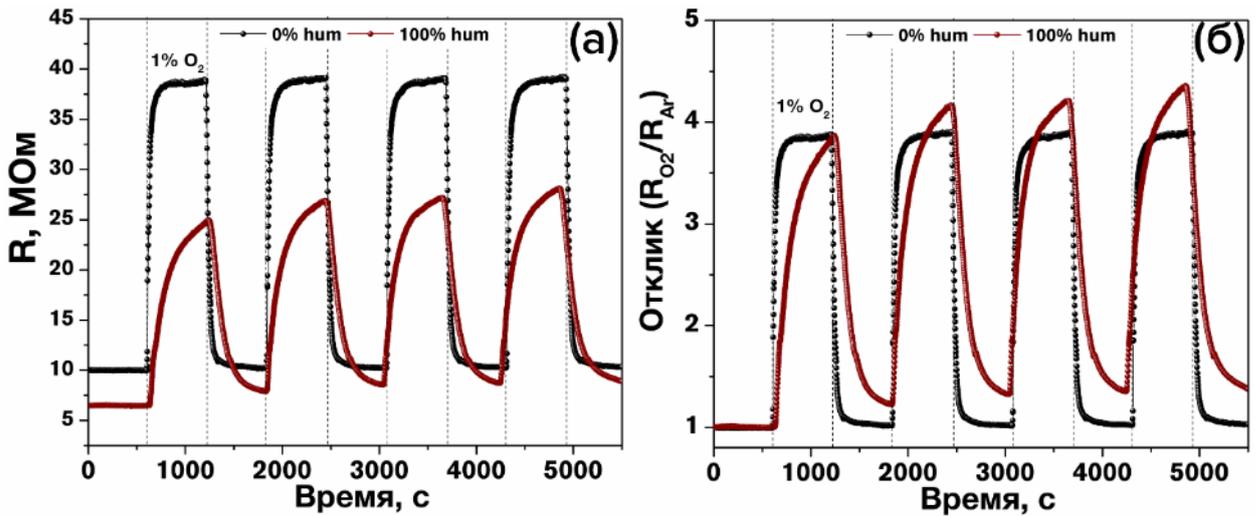


Рис. 69. Воспроизводимость сигнала тонкой плёнки TiO₂, полученной методом молекулярного наслаивания, при детектировании 1% O₂ при рабочей температуре 300°C в сухой среде и среде 100% влажности: сопротивление (а), отклик (б)

Данные по влиянию влажности на сигнал при детектировании кислорода представлены на рис. 69: на рис. 69 (а) показано изменение сопротивления, а на рис. 69 (б) – отклика R_{O_2}/R_{Ar} при детектировании 1% O₂ в сухой и влажной атмосфере. Как можно видеть, во влажной атмосфере при построении базовой линии в потоке аргона происходит снижение сопротивления с 10 до 6.45 МОм, что объясняется реакциями на поверхности TiO₂, а также в его кристаллической структуре. Как ранее отмечалось, диоксид титана имеет сильно дефектную структуру, позволяющую встраиваться в решетку сорбированным молекулам из газовой фазы. В инертной влажной среде химической активностью обладают только молекулы H₂O, которые содержатся в газовой фазе. При сорбции молекулы воды будут взаимодействовать с атомами титана, которые находятся на поверхности полупроводника, в соответствии с реакцией (42), что было подтверждено в [241] при получении пористого диоксида титана для детектирования влаги:



Протон H⁺, который образовался в результате реакции (42), благодаря дефектной структуре TiO₂ может встраиваться в его решетку и занимать межузловые вакансии в соответствии с реакцией:



Протоны H_i^{\bullet} могут быть захвачены ионами кислорода, находящимися в нормальном узле решетки O_o^{\times} , в соответствии с реакцией (39).

Итогом реакций (39) и (42–43) станет снижение сопротивления за счёт дополнительно образовавшихся электронов, что и было экспериментально продемонстрировано (рис. 67а).

При напуске кислорода в газовую среду с тем же самым содержанием влаги механизм детектирования будет идентичен механизму в сухой среде. Кислород после сорбции будет занимать соответствующие кислородные вакансии ($\text{V}_o^{\bullet\bullet}$), вследствие чего будет увеличиваться сопротивление тонкой плёнки TiO_2 .

Из-за сорбированной и химически связанной воды с атомами титана на поверхности полупроводника сорбция O_2 на поверхность TiO_2 будет осложнена, что сильно влияет на кинетические характеристики. Так, при рабочей температуре 300°C время отклика и время восстановления при 100% влажности увеличилось с 75 (0% hum) до 350 с (100% hum) и с 132 (0% hum) до 556 с (100% hum), соответственно.

Тем не менее, на величину отклика влажность повлияла незначительно (рис. 67 б). После первого цикла напуска газа величина отклика осталась той же, а при последующих наблюдался небольшой дрейф базовой линии из-за неполной десорбции. Это может быть также объяснено тем, что после протекания реакции (39) в структуре TiO_2 будут дополнительно образовываться кислородные вакансии ($\text{V}_o^{\bullet\bullet}$), и при дальнейших напусках кислорода реакция (17) будет протекать более интенсивно, вследствие чего повысится сопротивление и величина отклика.

Для оценки селективности при детектировании кислорода изучена чувствительность полученной тонкой наноструктурированной плёнки TiO_2 к другим газам-аналитам CO , H_2 , CH_4 , CO_2 при рабочей температуре 300°C – рис. 70. В качестве базовой линии использовался синтетический воздух

(содержание кислорода 20%). Как известно, классический механизм детектирования газов CO, H₂, CH₄ для полупроводниковых материалов сводится к окислению указанных газов-аналитов до CO₂ и H₂O, кислородом в ионной форме (O²⁻ или O⁻), который находится на поверхности полупроводниковой плёнки TiO₂ [23, 33, 242]. Следствием окисления газов-аналитов стало образование дополнительных электронов, что привело к уменьшению сопротивления плёнки TiO₂ и возможности зафиксировать отклик R₀/R. Как видно из рис. 70, отклик R₀/R на 1% CH₄ и H₂ практически отсутствует и составляет 1.07 и 1.14, соответственно, а на CO₂ – отсутствует. Отклик R₀/R на 100 ppm CO составил 2.1, что значительно меньше, чем отклик на 1% O₂.

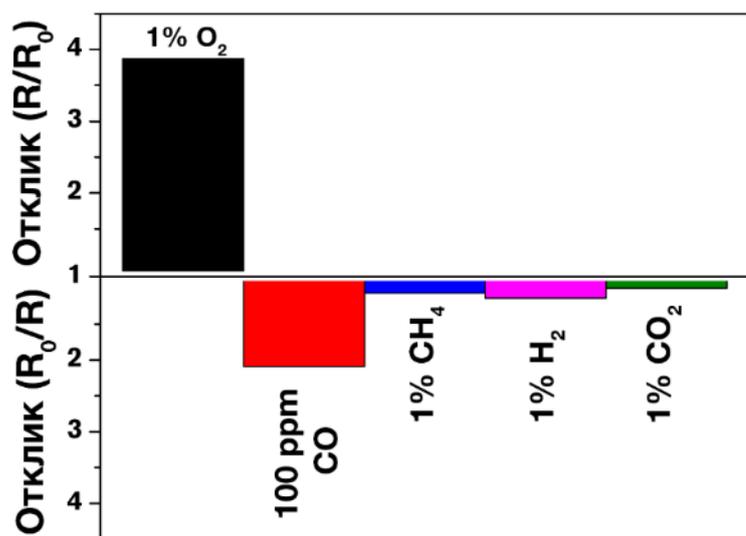


Рис. 70. Диаграмма селективности тонкой наноструктурированной плёнки TiO₂, полученной методом молекулярного наслаивания, при рабочей температуре 300°C

Выполненная работа показала перспективность применения метода молекулярного наслаивания для получения тонких сплошных конформных плёнок TiO₂ даже на подложках большой шероховатости, что является важным при создании рецепторных покрытий для химической газовой сенсорики. Полученные плёнки позволяют детектировать кислород в широком интервале концентраций (0.2–10.0% O₂) при низких рабочих температурах 150–300°C, что ниже аналогов описанных в литературе.

Нанесенная пленка TiO_2 со структурой анатаза (по данным Раман-спектроскопии) является наноструктурированной с размером частиц 34.9 ± 3.1 нм (по данным СЭМ).

Установлено, что полученный 2D-наноматериал позволяет детектировать кислород с высокими откликами (до значений $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$ 26.6 при температуре 200°C и содержании O_2 10%). По мере повышения температуры детектирования значения откликов снижались, в то время как величины времени отклика и восстановления существенно улучшались, что связано с увеличением скорости поверхностных реакций.

Величина отклика на кислород полученной плёнки является практически постоянной как для сухой газо-воздушной смеси, так и для измерений в условиях 100%-й влажности.

Показано, что при рабочей температуре 300°C нанесенная с применением метода молекулярного наслаивания плёнка TiO_2 проявила хорошую селективность на кислород по сравнению с другими газами-аналитами (CO , H_2 , CH_4 и CO_2).

3.6. Сравнительные анализ характеристик плёнок изученных составов

В данном разделе представлен сравнительный анализ хеморезистивной чувствительности на кислород оксидных тонких плёнок, которые изучались в данной диссертационной работе: составов $\text{ZrO}_2\text{-xY}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$, полученных с применением сочетания методов *золь-гель* технологии и *dip-coating*, состава $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ (где $x = 10$ мол.%), полученные с применением методов *золь-гель* технологии и *ink-jet* печати, плёнка состава TiO_2 , нанесенная с применением метода *молекулярного наслаивания (атомно-слоевого осаждения)*, а также некоторых других аналогов, представленных в литературе и обладающими наилучшими характеристиками.

Для удобства сравнения все данные приведены в табл. 16, в которой представлены наиважнейшие газочувствительные характеристики: рабочая температура детектирования, концентрация детектируемых газов (в ppm, в объемных % или в парциальных давлениях кислорода) и соответствующая величина отклика (S_1) в относительных единицах (R_{O_2}/R_{Ar}) и время отклика (t).

При сравнении тонких плёнок, полученных в данной диссертационной работе, наименьший отклик показали плёнки $ZrO_2-xY_2O_3$. Для данных оксидных систем R_{O_2}/R_{Ar} составляет не более 1.09. Тем не менее, впервые показано, что при использовании электронно-дырочной проводимости при пониженных температурах возможно использовать $ZrO_2-xY_2O_3$ в качестве рецепторного хеморезистивного материала для детектирования кислорода и водорода.

Наиболее газочувствительный составы системы CeO_2-xZrO_2 показали прекрасные кинетические характеристики (15–39 с) при детектировании 0.4–20% O_2 . По сравнению с наноматериалами на основе диоксида титана, зафиксирован значительно меньший по своей величине отклик (1.19–2.89). В диссертационной работе удалось значительно снизить рабочую температуру детектирования до 400°C, которая гораздо меньше по сравнению с таковой для хеморезистивных наноматериалов, как основе индивидуального CeO_2 , так и в системе CeO_2-ZrO_2 (500–800°C), что видно по данным из табл. 16.

Тонкая плёнка состава TiO_2-xZrO_2 (где $x = 10$ мол.%) продемонстрировала наилучшую комбинацию газочувствительных свойств по сравнению с материалами, представленными в данной диссертационной работе и литературе. Плёнки TiO_2-xZrO_2 позволяют детектировать кислород в широком диапазоне концентраций (1–20%) при относительно невысоких температурах (350°C и выше) с высоким значением величины отклика ($R_{O_2}/R_{Ar} = 5.0-11.5$) и низким временем отклика (6 с). Из представленных в литературе материалов, лишь наноккомпозиты TiO_2/ZnO , TiO_2/VO_x и TiO_2 с добавкой благородных металлов показывают некоторые лучшие сенсорные характеристики.

Таблица 16. Краткий обзор материалов хеморезистивных кислородных газовых сенсоров

Год	Состав	Метод получения/нанесения	Толщина плёнки	Раб. Т, °С	Конц. O ₂	S1	t, с	Лит.
1999	Nb ₂ O ₅	Коммерческий порошок	Толстая плёнка	400	0.1%	1.5	>600	[29]
2003	CeO ₂ -TiO ₂	Золь-гель/ spin-coating	Тонкая плёнка	250-420	0.01-1%	3-9	40-60	[97]
2004	CeO ₂	Осаждение	Толстая плёнка	800	25-65 кПа	1.16	0,042	[92]
2004	SrTiO ₃	Механо-химический	Толстая плёнка	40	1-20%	2.5-6.3	н/у*	[243]
2009	TiO ₂ /ZnO	Электро-спиннинг/ALD	Тонкая плёнка	300	0.05-1%	6-21	н/у	[118]
2009	CeO ₂ -ZrO ₂	Темплатный/трафаретная печать	Толстая плёнка	600	50%	3	360	[35]
2009	CeO ₂ -ZrO ₂	Соосаждение	Толстая плёнка	500	0.2-18%	4	н/у	[110]
2012	CeO ₂	Электро-спиннинг	Толстая плёнка	800	100-800 ppm	1.2-1.9	30	[91]
2014	CeO ₂	Спрей-пиролиз	Толстая плёнка	800	0.01-1 атм	1.7	25	[96]
2014	TiO ₂ /Pd	Золь-гель/ spin-coating	Тонкая плёнка	240	1-20%	1.25	52	[34]
2016	TiO ₂	CVD	Тонкая плёнка	25	1-16%	1.4-2.1	40	[15]
2017	CdS/EDTA	Золь-гель/ spin-coating	Тонкая плёнка	н/у	20-100 ppm	2.65-2.95	н/у	[244]
2018	VO _x /TiO ₂	Гидротерм.	Тонкая плёнка	150	100-500 ppm	1.3-2.1	5	[117]
2018	ZrO ₂ -xY ₂ O ₃	Золь-гель/ dip-coating	Тонкая плёнка	400	20%	1.09	20	Эта работа
2018	CeO ₂ -xZrO ₂	Золь-гель/ dip-coating	Тонкая плёнка	400	0.4-20%	1.19-2.89	15-39	Эта работа
2018	TiO ₂ -xZrO ₂	Золь-гель/ dip-coating	Тонкая плёнка	350/ 400	1-20%	5.3/ 5.0-11.5	6	Эта работа
2018	TiO ₂ -10% ZrO ₂	Золь-гель/ in-jet печать	Тонкая плёнка	350/ 400	1-20%	1.2-2.1/ 1.9-3.0	20	Эта работа
2018	TiO ₂ **	ALD	Тонкая плёнка	150/ 200	0.2-10%	1.2-9.5/ 2.0-26.6	>167	Эта работа
2018	ZrTiO ₄	Золь-гель/ трафаретная печать	Толстая плёнка	450	1-20%	1.8-3.5	23-29	Эта работа

* – данные не указаны в статье

** – плёнка показала отсутствие влияния влажности на величину получаемого сигнала

Тонкая плёнка TiO₂-10%ZrO₂, нанесённая методом *ink-jet* печати, продемонстрировала несколько худшие характеристики, по сравнению с плёнкой того же состава, нанесенной методом *dip-coating* (табл. 16). Это связано, по нашему мнению, скорее с технологическими особенностями и при

подборе параметров печати и выполнению необходимых требований для используемых чернил параметры детектирования могут быть улучшены. Тем не менее, данный подход является крайне перспективным для создания мультиоксидных МЭМС устройств, в частности, для детектирования кислорода, что и было показано в работе.

Тонкая плёнка TiO_2 , полученная методом молекулярного наслаивания (ALD), продемонстрировала наименьшую рабочую температуру (150–200°C) при детектировании кислорода (0.2–10%), и очень высокие величины отклика ($R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}} = 2.0\text{--}26.6$), по сравнению с материалами, представленными других разделах диссертационной работы. По сравнению с другими материалами, имеющимися в литературе (за исключением наностержней TiO_2 , полученных CVD методом; толстой плёнки SrTiO_3 , полученной механохимическим методом, и нанокомпозита VO_x/TiO_2 , полученного в гидротермальных условиях, о которых упомянуто выше в табл. 16) плёнка TiO_2 , нанесенная методом ALD, показала самую низкую температуру детектирования кислорода, что является особенно важным для создания энергоэффективных устройств. Тем не менее, кинетические характеристики (время отклика 167 с и более) оказались не такими хорошими, как по сравнению с материалами, описанных в данной работе, так и с литературными. Стоит упомянуть, что сенсорные характеристики при детектировании кислорода (которые были приведены в разделе 3.5), тонкой плёнки TiO_2 , полученной методом ALD комплексно изучены нами впервые. Плёнка TiO_2 продемонстрировало отсутствие влияние влажности на величину получаемого сигнала, что является практически-важным свойством рецепторного материала.

В табл. 16 суммированы основные сенсорные характеристики хеморезистивных наноматериалов, детектирующих кислород. Тем не менее, в ней не приведены некоторые другие важные характеристики, например, селективность и влияние влажности на получаемый сигнал, которые, безусловно, являются важными при производстве сенсоров. Тонкопленочные наноматериалы, которые стали объектами исследования в данной работе,

показали хорошие сенсорные характеристики при детектировании кислорода. Каждый из описанных объектов обладает своими преимуществами и может быть использован для селективного качественного и количественного детектирования кислорода в хеморезистивных энергоэффективных датчиках.

Так, для очень чувствительной к O_2 пленки TiO_2 , полученной методом молекулярного наслаивания, можно отметить чрезвычайно низкие температуры детектирования (что важно для повышения энергоэффективности датчиков), однако для них характерны длительные времена отклика и восстановления (>170 с). Для тонких пленок сложных оксидов, полученных золь-гель методом (dip-coating и ink-jet печать), при достаточно высоких и стабильных откликах на кислород наблюдались кинетические характеристики, более подходящие для применения в реальных сенсорах ($\sim 6-40$ с).

Выводы

1. Разработаны методы синтеза тонкоплёночных наноматериалов в системах $ZrO_2-Y_2O_3$, CeO_2-ZrO_2 и TiO_2-ZrO_2 как перспективных рецепторных компонентов хеморезистивных газовых сенсоров для детектирования кислорода при пониженных рабочих температурах (350–450°C); показана эффективность применения в качестве прекурсоров гетеролигандных комплексов состава $[M(O_2C_5H_7)_x(iOC_5H_{11})_y]$ (где $M = Zr^{4+}$ и Y^{3+} ; Ce^{3+} и Zr^{4+} ; Ti^{4+} и Zr^{4+}).

2. Изучен фазовый состав порошков и тонких плёнок состава $ZrO_2-xY_2O_3$ (где x – мол.%), полученных золь-гель методом при температуре 750°C (1 ч). Показано, что в зависимости от содержания оксида иттрия наряду с изменением фазового состава ($m(x=0) \rightarrow t'(x=5) \rightarrow t''(x=10) \rightarrow c(x=15) \rightarrow r(x=33)$) происходит уменьшение среднего размера частиц (СЭМ) в плёнках с 38 ± 4 ($x=0$) до 13 ± 1 нм ($x=50$). Впервые продемонстрирована перспективность применения тонкоплёночных оксидных наноструктур $ZrO_2-xY_2O_3$ в качестве рецепторных материалов в хеморезистивных газовых сенсоров при рабочих температурах 350–450°C на O_2 и H_2 .

3. Установлено, что полученные при температуре 500°C тонкие наноструктурированные плёнки CeO_2-xZrO_2 ($x = 0 \div 30$ мол.%) позволяют регистрировать высокий воспроизводимый резистивный отклик на кислород в широком диапазоне концентраций 0.4–20% при относительно низкой рабочей температуре (400°C). При введении в структуру CeO_2 ионов Zr^{4+} в указанных условиях происходит образование твердого раствора со структурой флюорита с повышенным содержанием дополнительных кислородных вакансий и меньшим размером частиц, что способствует увеличению отклика на кислород. Наибольший отклик на кислород наблюдался для наноматериала состава CeO_2-xZrO_2 ($x = 10$ мол.%), а наилучшая селективность на O_2 по сравнению с другими анализитами (H_2 , CO , CH_4 , NO_2) свойственна для состава CeO_2-xZrO_2 ($x = 20$ мол.%).

4. Показано, что наноструктурированные плёнки составов $\text{TiO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ ($x = 0$ и 10 мол.%), имеющие структуру анатаза (температура кристаллизации 500°C), обладают высоким воспроизводимым и селективным откликом на кислород (1–20%) при относительно низких рабочих температурах ($400, 450^\circ\text{C}$). Установлено, что при введении в структуру диоксида титана 10 мол.% ZrO_2 происходит уменьшение среднего размера частиц с 13 ± 2 до 9 ± 1 нм с сохранением фазы анатаза, что способствует увеличению отклика на кислород во всем концентрационном интервале и снижению температуры детектирования до 350°C . Выявлены зависимости величины отклика $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$ от содержания O_2 , рабочей температуры и состава рецепторного материала.

5. Установлена принципиальная возможность получения высокого и воспроизводимого хеморезистивного отклика на водород ($200\div 10000$ ppm; $R_0/R = 1.5\div 5.5$) и кислород (1–20%; $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}} = 1.8\div 3.5$) при температуре детектирования 450°C для нанесенной методом трафаретной печати плёнки нанокристаллического порошка ZrTiO_4 , полученного золь-гель методом при температуре 700°C .

6. Показана перспективность применения растворов алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве функциональных чернил для ink-jet печати высокого разрешения тонких наноструктурированных газочувствительных пленок состава $\text{TiO}_2\text{-}10\text{мол.}\%\text{ZrO}_2$ (в том числе многослойных), позволяющих получать хеморезистивный отклик на O_2 (от 0.2%) при температурах $350\text{--}450^\circ\text{C}$.

7. Впервые комплексно исследована чувствительность к кислороду тонкой плёнки TiO_2 , полученной методом молекулярного наслаивания. Выявлено, что она позволяет детектировать кислород (0.2–10%) при низких рабочих температурах ($150\text{--}300^\circ\text{C}$) с высоким откликом: $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$ на 10% O_2 при рабочей температуре 200°C достигает 26.6.

Список опубликованных работ

*Публикации в ведущих периодических изданиях, рекомендованных ВАК при
Минобрнауки РФ:*

1. Simonenko E.P. A sol-gel synthesis and gas-sensing properties of finely dispersed $ZrTiO_4$ / E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, G.P. Kopitsa, **A.S. Mokrushin**, T. V. Khamova, S.V. Sizova, M. Khaddazh, N.V. Tsvigun, V. Pipich, Y.E. Gorshkova, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // Mater. Chem. Phys. – 2019. – V. 225 – P. 347–357, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.12.102.
2. Simonenko E.P. Ink-jet printing of a TiO_2 –10% ZrO_2 thin film for oxygen detection using a solution of metal alkoxoacetylacetonates / E.P. Simonenko, **A.S. Mokrushin**, N.P. Simonenko, V.A. Voronov, V.P. Kim, S.V. Tkachev, S.P. Gubin, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // Thin Solid Films – 2019. – V. 670. – P. 46–53, DOI: 10.1016/j.tsf.2018.12.004.
3. **Mokrushin A.S.** Microstructure, phase composition, and gas-sensing properties of nanostructured ZrO_2 – xY_2O_3 thin films and powders obtained by the sol-gel method / A.S. Mokrushin, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, K.A. Bukunov, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // Ionics – 2019. –, DOI: 10.1007/s11581-018-2820-z.
4. **Mokrushin A. S.** Oxygen Detection Using Nanostructured TiO_2 Thin Films Obtained by the Molecular Layering Method / A.S. Mokrushin, E.P. Simonenko, N. P. Simonenko, K.T. Akkuleva, V.V. Antipov, N.V. Zaharova, A. A. Malygin, K.A. Bukunov, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // Appl. Surf. Sci. – 2019. – V. 463. – P. 197–202, DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.08.208.
5. **Mokrushin A. S.** Gas-sensing properties of nanostructured CeO_2 – $xZrO_2$ thin films obtained by the sol-gel method / A.S. Mokrushin, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, K.A. Bukunov, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // J. Alloy. Compd. – 2019. – V. 773. – № 2 – P. 197–202, DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.09.274.
6. Sevastyanov V.G. Sol-gel made titanium dioxide nanostructured thin films as gas-sensing material for oxygen detection / V.G. Sevastyanov, E. P. Simonenko, N.P.

Simonenko, **A.S. Mokrushin**, V.A. Nikolaev, N.T. Kuznetsov // Mendeleev Commun. – 2018. – V. 28. – № 2. – P. 164–166, DOI: 10.1016/j.mencom.2018.03.018.

7. Simonenko N.P. Thin Films of the Composition 8% Y_2O_3 –92% ZrO_2 (8YSZ) as Gas-Sensing Materials for Oxygen Detection / N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, **A.S. Mokrushin**, V.S. Popov, A.A. Vasiliev, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // Russ. J. Inorg. Chem. – 2017. – V. 62. – № 6. – P. 695–701, DOI: 10.1134/S0036023617060213.

Тезисы докладов:

1. **Мокрушин А.С.** Тонкие наноструктурированные плёнки составов ZrO_2 – (TiO_2 , CeO_2 , Y_2O_3), полученные золь-гель методом, перспективные для детектирования кислорода / А.С. Мокрушин, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов пятой Международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2018», 27–31.08.2018, Санкт-Петербург –2018. –С. 93–94.

2. Симоненко Н.П. Печатные технологии в золь-гель синтезе тонкоплёночных функциональных наноматериалов / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, **А.С. Мокрушин**, В.П. Ким, С.В. Ткачев, С.П. Губин, И.С. Власов, И.А. Волков, Т. Maeder, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов пятой Международной Конференции Стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2018», 27–31.08.2018, Санкт-Петербург – 2018. – С. 40–41.

3. Симоненко Н.П. Применение координационных соединений металлов при создании тонкоплёночных оксидных наноструктур с помощью печатных технологий / Н.П. Симоненко, **А.С. Мокрушин**, Ф.Ю. Горобцов, И.А. Нагорнов, В.М. Иванова. И.С. Власов, Е.П. Симоненко, И.А. Волков, Т. Maeder, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов VIII Конференция Молодых Ученых по общей и неорганической химии», 10-13.04.2018, Москва – 2018. – С.

76–77.

4. **Мокрушин А.С.** Исследование газочувствительных свойств тонких наноструктурированных плёнок состава $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{CeO}_2$ / А.С. Мокрушин, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов VIII Конференция Молодых Ученых по общей и неорганической химии», 10–13.04.2018, Москва – 2018. – С. 61–62.

5. **Мокрушин А.С.** Изучение электрофизических свойств тонких плёнок состава $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{CeO}_2$ / А.С. Мокрушин, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых Ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов», 30.11–1.12.2017, Москва – 2017. – С. 177–178.

6. **Мокрушин А.С.** Золь-гель синтез высокодисперсных оксидов состава $x\%\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ в виде порошков и тонких плёнок / А.С. Мокрушин, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов XI Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения), 30.10–4.11.2017, Иваново – 2017. – С. 44–145.

7. Симоненко Н.П. Алкоксоацетилацетонаты металлов как перспективные компоненты функциональных чернил для печатной электроники / Н.П. Симоненко, Д.А. Дивицкая, И.С. Власов, А.С. Мокрушин, И.А. Волков, Е.П. Симоненко, А.А. Васильев, Т. Maeder, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов XI Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения), 30.10–4.11.2017, Иваново – 2017. – С. 112.

8. **Мокрушин А.С.** Тонкие наноструктурированные плёнки состава 90 мол.% TiO_2 -10 мол.% ZrO_2 , полученные с использованием ink-jet печати, детектирующие кислород / А.С. Мокрушин, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.А. Воронов, В.П. Ким, С.В. Ткачев, С.П. Губин, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов XI конкурса проектов молодых ученых, 24.10.2017, Москва – 2017. – С. 159–160.

9. **Mokrushin A.S.** Zirconium, yttrium and cerium alkoxoacetylacetonates -

coordination compounds for sol-gel obtaining of thin nanostructured complex oxide systems for oxygen detecting / A.S. Mokrushin, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kusnetzov // Сборник тезисов XXVII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, 2–6.10.2017, Нижний Новгород – 2017. – С. 226.

10. Аккулева К.Т. Газовый сенсор для детектирования кислорода на основе TiO_x структур, полученных методом молекулярного наслаивания / К.Т. Аккулева, В.В. Антипов, Н.В. Захарова, А.А. Малыгин, **А.С. Мокрушин**, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов второго Всероссийского Конгресса по сенсорному приборостроению «Сенсорное слияние», 30–31.05.2017, Санкт-Петербург, Кронштадт – 2017. – С. 33–34.

11. **Мокрушин А.С.** Влияние микроструктуры и толщины тонких плёнок диоксида титана, полученных с помощью золь-гель технологии, на их хемосенсорные свойства / А.С. Мокрушин, В.А. Николаев, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 11–14.04.2017, Москва – 2017. – С. 141–142.

12. Симоненко Н.П. Применение гетеролигандных прекурсоров при создании тонкоплёночных газочувствительных наноструктур с помощью струйной печати высокого разрешения / Н.П. Симоненко, **А.С. Мокрушин**, В.А. Воронов, В.П. Ким, С.В. Ткачев, Е.П. Симоненко, А.А. Васильев, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 11–14.04.2017, Москва – 2017. – С. 182–183.

13. Симоненко Е.П. Исследование способности к детектированию кислорода тонких наноструктурированных пленок $ZrO_2-Y_2O_3$ / Е.П. Симоненко, **А.С. Мокрушин**, Н.П. Симоненко, В.С. Попов, А.А. Васильев, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 26–30.09.16, Екатеринбург – 2016. – С. 92.

14. **Мокрушин А.С.** IN-SITU контроль процесса кристаллизации TiO_2 путём измерения сопротивления при ступенчатом нагревании тонких плёнок

титансодержащего ксерогеля / А.С. Мокрушин, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов IX Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего», 13–16.09.2016, Иваново – 2016. – С. 145–146.

15. Симоненко Е.П. Влияние состава тонкопленочных наноструктурированных материалов состава ZrO_2-TiO_2 на их газочувствительные свойства при детектировании кислорода / Е.П. Симоненко, **А.С. Мокрушин**, Н.П. Симоненко, В.С. Попов, А.А. Васильев, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов XI Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу, 27.06–01.07.16, Воронеж – 2016. – С. 207–208.

16. **Мокрушин А.С.** Зависимость сенсорных свойств 2D-наноматериалов TiO_2-ZrO_2 от состава и условий кристаллизации / А.С. Мокрушин, В.С. Попов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, А.А. Васильев, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, 12–15.04.2016, Москва – 2016. – С. 153–154.

17. **Мокрушин А.С.** Влияние условий кристаллизации на сенсорные свойства тонких наноструктурированных плёнок диоксида циркония, содержащего 8 мольных % оксида иттрия (8YSZ) / А.С. Мокрушин, Н.П. Симоненко, В.С. Попов, Е.П. Симоненко А.А. Васильев, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов Всероссийской Молодежной Конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов, 26–27.11.2015, Москва – 2015. – С. 143–145.

18. **Мокрушин А.С.** Изучение сенсорных свойств тонких пленок оксида циркония, стабилизированного иттрием / А.С. Мокрушин, В.С. Попов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, А.А. Васильев, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов V Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, 14–17.04.2015, Москва – 2015. – С. 142–143.

Список используемой литературы

1. Ramamoorthy R. Oxygen sensors: Materials, methods, designs / Ramamoorthy R., Dutta P.K., Akbar S.A. // *Journal of Materials Science* – 2003. – V. 38 – P.4271–4282.
2. Opitz A.K. Current-Voltage Characteristics of Platinum Model Electrodes on Ytria-Stabilized Zirconia / Opitz A.K., Hörlein M.P., Huber T., Fleig J. // *Journal of The Electrochemical Society* – 2012. – V. 159 – № 5 – P.B502–B513.
3. Ryll T. Microscopic and nanoscopic three-phase-boundaries of platinum thin-film electrodes on YSZ electrolyte / Ryll T., Galinski H., Schlagenhaut L., Elser P., Rupp J.L.M., Bieberle-Hutter A., Gauckler L.J. // *Advanced Functional Materials* – 2011. – V. 21 – № 3 – P.565–572.
4. Benammar M. Techniques for measurement of oxygen and air-to-fuel ratio using zirconia sensors. A review / Benammar M. // *Measurement Science and Technology* – 1994. – V. 5 – № 7 – P.757–767.
5. Maskell W.C. Solid state potentiometric oxygen gas sensors / Maskell W.C., Steele B.C.H. // *Journal of Applied Electrochemistry* – 1986. – V. 16 – P.475–489.
6. Liu Y. Solid-state gas sensors for high temperature applications-a review / Liu Y., Parisi J., Sun X., Lei Y. // *Journal of Materials Chemistry A* – 2014. – V. 2 – № 26 – P.9919–9943.
7. Mori M. Development of ethanol and toluene sensing devices with a planar-type structure based on YSZ and modified Pt electrodes / Mori M., Sadaoka Y., Nakagawa S., Kida M., Kojima T. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2013. – V. 187 – P.509–513.
8. Mori M. Potentiometric VOC detection at sub-ppm levels based on YSZ electrolyte and platinum electrode covered with gold / Mori M., Sadaoka Y. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2010. – V. 146 – № 1 – P.46–52.
9. Cirera A. YSZ-based oxygen sensors and the use of nanomaterials: A review from classical models to current trends / Cirera A., Lpez-Gándara C., Ramos F.M. // *Journal of Sensors* – 2009. – № 1–15.
10. Jasiński P. Solid-state electrochemical gas sensors / Jasiński P. // *Materials Science-Poland* – 2006. – V. 24 – № 1 – P.269–279.
11. Maskell W.C. Detection of water vapour or carbon dioxide using a zirconia pump-gauge sensor / Maskell W.C., Page J.A. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 1999. –

V. 57 – P.99–107.

12. Yu S. Development of a silicon-based yttria-stabilized-zirconia (YSZ), amperometric oxygen sensor / Yu S., Wu Q., Tabib-Azar M., Liu C.C. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2002. – V. 85 – № 3 – P.212–218.

13. Galstyan V. TiO₂ Nanotubes: Recent Advances in Synthesis and Gas Sensing Properties / Galstyan V., Comini E., Faglia G., Sberveglieri G. // *Sensors* – 2013. – V. 13 – № 11 – P.14813–14838.

14. Nag P. SnO₂ Based Ceramics for Hydrogen Sensors: Current Status and Perspectives / Nag P., Sujatha Devi P. // *Transactions of the Indian Ceramic Society* – 2015. – V. 74 – № 3 – P.129–147.

15. Wang H. A micro sensor based on TiO₂ nanorod arrays for the detection of oxygen at room temperature / Wang H., Sun Q., Yao Y., Li Y., Wang J., Chen L. // *Ceramics International* – 2016. – V. 42 – № 7 – P.8565–8571.

16. Hassan J.J. Room temperature hydrogen gas sensor based on ZnO nanorod arrays grown on a SiO₂/Si substrate via a microwave-assisted chemical solution method / Hassan J.J., Mahdi M.A., Chin C.W., Abu-Hassan H., Hassan Z. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2013. – V. 546 – P.107–111.

17. Online V.A. Electronic nose for toxic gas detection based on photostimulated core-shell nanowires / Online V.A., Wongchoosuk C., Subannajui K., Wang C., Yang Y., Kerdcharoen T., Cimalla V., Zacharias M. // *RSC Advances* – 2014. – V. 4 – P.35084–35088.

18. Ko K.Y. Recovery Improvement for Large-Area Tungsten Diselenide Gas Sensors / Ko K.Y., Park K., Lee S., Kim Y., Woo W.J., Kim D., Song J.G., Park J., Kim H. // *ACS Applied Materials and Interfaces* – 2018. – V. 10 – № 28 – P.23910–23917.

19. Kim H.-J. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview / Kim H.-J., Lee J.-H. // *Sensors and Actuators B: Chemical* – 2014. – V. 192 – P.607–627.

20. Barsan N. Modeling of sensing and transduction for p-type semiconducting metal oxide based gas sensors / Barsan N., Simion C., Heine T., Pokhrel S., Weimar U. // *Journal of Electroceramics* – 2010. – V. 25 – № 1 – P.11–19.

21. Rai P. Noble metal@metal oxide semiconductor core@shell nano-architectures as a new platform for gas sensor applications / Rai P., Majhi S.M., Yu Y.-T., Lee J.-H. // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5 – № 93 – P.76229–76248.

22. Comini E. Metal oxide nano-crystals for gas sensing / Comini E. // *Analytica Chimica*

Acta – 2006. – V. 568 – № 1–2 – P.28–40.

23. Patil S.J. Semiconductor metal oxide compounds based gas sensors: A literature review / Patil S.J., Patil A.V., Dighavkar C.G., Thakare K.S., Borase R.Y., Nandre S.J., Deshpande N.G., Ahire R.R. // *Frontiers of Materials Science* – 2015. – V. 9 – № 1 – P.14–37.

24. Li W. Enhanced ethanol sensing performance of hollow ZnO–SnO₂ core–shell nanofibers / Li W., Ma S., Li Y., Yang G., Mao Y., Luo J., Gengzang D., Xu X., Yan S. // *Sensors and Actuators B: Chemical* – 2015. – V. 211 – P.392–402.

25. Hubner M. Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors / Hubner M., Simion C.E., Tomescu-Stanoiu A., Pokhrel S., Barsan N., Weimar U. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2011. – V. 153 – № 2 – P.347–353.

26. Stefanik T.S. Ceria-based gas sensors / Stefanik T.S., Tuller H.L. // *Journal of the European Ceramic Society* – 2001. – V. 21 – № 10–11 – P.1967–1970.

27. Beie H.-J. Oxygen gas sensors based on CeO₂ thick and thin films / Beie H.-J., Gnörich A. // *Sensors and Actuators B: Chemical* – 1991. – V. 4 – № 3–4 – P.393–399.

28. Kowalski D. Characterization of Amorphous Anodic Nb₂O₅ Nanofilm for Gas Sensing / Kowalski D., Aoki Y., Habazaki H. // *ECS Transactions* – 2009. – V. 16 – № 48 – P.57–65.

29. Kohli A. Niobium pentoxide as a lean-range oxygen sensor / Kohli A., Wang C.C., Akbar S.A. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 1999. – V. 56 – № 1 – P.121–128.

30. Menesklou W. High temperature oxygen sensors based on doped SrTiO₃ / Menesklou W., Schreiner H.-J., Härdtl K.H., Ivers-Tiffée E. // *Sensors and Actuators B: Chemical* – 1999. – V. 59 – № 2–3 – P.184–189.

31. Meyer R. Observation of Vacancy Defect Migration in the Cation Sublattice of Complex Oxides by ¹⁸O Tracer Experiments / Meyer R., Waser R., Helmbold J., Borchardt G. // *Physical Review Letters* – 2003. – V. 90 – № 10 – P.1–4.

32. Sberveglieri G. Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors / Sberveglieri G. // *Sensors and Actuators: B. Chemical* – 1995. – V. 23 – № 2–3 – P.103–109.

33. Moseley P.T. Materials selection for semiconductor gas sensors / Moseley P.T. // *Sensors and Actuators B: Chemical* – 1992. – V. 6 – № 1–3 – P.149–156.

34. Wang H. A Micro Oxygen Sensor Based on a Nano Sol-Gel TiO₂ Thin Film / Wang H., Chen L., Wang J., Sun Q., Zhao Y. // *Sensors* – 2014. – V. 14 – № 9 – P.16423–16433.

35. Ghom S.A. Oxygen sensing with mesoporous ceria-zirconia solid solutions / Ghom S.A., Zamani C., Nazarpour S., Andreu T., Morante J.R. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2009. – V. 140 – № 1 – P.216–221.
36. Shannon R.D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / Shannon R.D., Prewitt C.T. // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* – 1969. – V. 25 – № 5 – P.925–946.
37. Li M. An investigation of response time of TiO₂ thin-film oxygen sensors / Li M., Chen Y. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 1996. – V. 32 – № 1 – P.83–85.
38. Lee D.K. Oxygen nonstoichiometry (δ) of TiO₂- δ -revisited / Lee D.K., Jeon J.I., Kim M.H., Choi W., Yoo H.I. // *Journal of Solid State Chemistry* – 2005. – V. 178 – № 1 – P.185–193.
39. Knauth P. Electrical and defect thermodynamic properties of nanocrystalline titanium dioxide / Knauth P., Tuller H.L. // *Journal of Applied Physics* – 1999. – V. 85 – № 2 – P.897–902.
40. Huang K. Solid oxide fuel cells / Huang K. // *Materials for Fuel Cells* – 2008. – P.280–343.
41. Liu L. Room temperature impedance spectroscopy-based sensing of formaldehyde with porous TiO₂ under UV illumination / Liu L., Li X., Dutta P.K., Wang J. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2013. – V. 185 – P.1–9.
42. Park S. UV-enhanced NO₂ gas sensing properties of SnO₂-core/ZnO-shell nanowires at room temperature / Park S., An S., Mun Y., Lee C. // *ACS Applied Materials & Interfaces* – 2013. – V. 5 – № 10 – P.4285–4292.
43. Becker T. Gas sensing properties of thin- and thick-film tin-oxide materials / Becker T., Ahlers S., Bosch-v.Braunmühl C., Müller G., Kiesewetter O. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2001. – V. 77 – P.55–61.
44. Guidi V. Preparation of nanosized titania thick and thin films as gas-sensors / Guidi V., Carotta M.C., Ferroni M., Martinelli G., Paglialonga L., Comini E., Sberveglieri G. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 1999. – V. 57 – № 1–3 – P.197–200.
45. Fedorov F.S. The potentiodynamic bottom-up growth of the tin oxide nanostructured layer for gas-analytical multisensor array chips / Fedorov F.S., Podgainov D., Varezchnikov A., Lashkov A., Gorshenkov M., Burmistrov I., Sommer M., Sysoev V. // *Sensors (Switzerland)* – 2017. – V. 17 – № 8 – P.2–12.
46. Meier D.C. The potential for and challenges of detecting chemical hazards with temperature-programmed microsensors / Meier D.C., Evju J.K., Boger Z., Raman B.,

- Benkstein K.D., Martinez C.J., Montgomery C.B., Semancik S. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2007. – V. 121 – № 1 – P.282–294.
47. Varezhnikov A. The Room-Temperature Chemiresistive Properties of Potassium Titanate Whiskers versus Organic Vapors / Varezhnikov A., Fedorov F., Burmistrov I., Plugin I., Sommer M., Lashkov A., Gorokhovskiy A., Nasibulin A., Kuznetsov D., Gorshenkov M., Sysoev V. // *Nanomaterials* – 2017. – V. 7 – № 12 – P.455.
48. Fedorov F. Toward new gas-analytical multisensor chips based on titanium oxide nanotube array / Fedorov F., Vasilkov M., Lashkov A., Varezhnikov A., Fuchs D., Kübel C., Bruns M., Sommer M., Sysoev V. // *Scientific Reports* – 2017. – V. 7 – № 1 – P.1–9.
49. Fedorov F.S. Potassium polytitanate gas-sensor study by impedance spectroscopy / Fedorov F.S., Varezhnikov A.S., Kiselev I., Kolesnichenko V. V., Burmistrov I.N., Sommer M., Fuchs D., Kübel C., Gorokhovskiy A. V., Sysoev V. V. // *Analytica Chimica Acta* – 2015. – V. 897 – P.81–86.
50. Рутман Д.Р., Торопов Ю.Р., Плинер Р.Ю., Полежаев Ю.М. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / Д.Р. Рутман, Ю.Р. Торопов, Р.Ю. Плинер, Ю.М. Полежаев – Москва, 1985, Вып. *Металлургия*
51. Zhou Z. A Method for Quantitative Phase Analysis of Nanocrystalline Zirconium Dioxide Polymorphs / Zhou Z., Guo L. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* – 2015. – V. 15 – № 4 – P.2902–2909.
52. Ruff O. Beitrage zur Keramik hochfeuerfester Stoffe II. Das System ZrO_2 -CaO / Ruff O., Ebert F., Stephan E. // *Zeitschrift faar anorganische und allgemeine Chemie* – 1929. – V. 180 – № 1 – P.215–224.
53. Ruff O. Beitrage zur Keramik hochfeuerfester Stoffe. 1. Die Formen des Zirkondioxyds / Ruff O., Ebert F. // *Zeitschrift faar anorganische und allgemeine Chemie* – 1929. – V. 180 – № 1 – P.19–41.
54. Ackermann R.J. High-Temperature Phase Diagram for the System Zr-O / Ackermann R.J., Garg S.P., Rauh E.G. // *Journal of the American Ceramic Society* – 1977. – V. 60 – № 7–8 – P.341–345.
55. Stubican V.S. Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO_2 - Y_2O_3 / Stubican V.S., Hink R.C., Ray S.P. // *Journal of the American Ceramic Society* – 1978. – V. 61 – № 1–2 – P.17–21.
56. Yashima M. Raman Scattering Study of Cubic-Tetragonal Phase Transition in $ZrCeO_2$ / Yashima M., Arashi H., Kakihana M., Yoshimura M. // *Journal of the American*

Ceramic Society – 1994. – V. 77 – № 4 – P.1067–1071.

57. Yashima M. Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application / Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. // *Solid State Ionics* – 1996. – V. 86–88 – №2 – P.1131–1149.

58. Goff J. Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures / Goff J., Hayes W., Hull S., Hutchings M., Clausen K. // *Physical Review B* – 1999. – V. 59 – № 22 – P.14202–14219.

59. Cousland G.P. Electronic and vibrational properties of yttria-stabilised zirconia from first-principles for 10-40 mol% Y_2O_3 / Cousland G.P., Cui X.Y., Ringer S., Smith A.E., Stampfl A.P.J., Stampfl C.M. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 2014. – V. 75 – № 11 – P.1252–1264.

60. Fábregas I.O. Tetragonal-cubic phase boundary in nanocrystalline ZrO_2 - Y_2O_3 solid solutions synthesized by gel-combustion / Fábregas I.O., Craievich A.F., Fantini M.C.A., Millen R.P., Temperini M.L.A., Lamas D.G. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2011. – V. 509 – № 16 – P.5177–5182.

61. Scott H.G. The Yttria-Zirconia Phase / Scott H.G. // *Acta Crystallographica Section B* – 1977. – V. 33 – P.281–282.

62. Ingel R.P. Lattice Parameters and Density for Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 / Ingel R.P., Iii D.L. // *Journal of the American Ceramic Society* – 1986. – V. 69 – № 4 – P.325–332.

63. Zinkevich M. Thermodynamic modelling of the cerium-oxygen system / Zinkevich M., Djurovic D., Aldinger F. // *Solid State Ionics* – 2006. – V. 177 – № 11–12 – P.989–1001.

64. Gangopadhyay S. Structure and properties of cerium oxides in bulk and nanoparticulate forms / Gangopadhyay S., Frolov D.D., Masunov A.E., Seal S. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2014. – V. 584 – P.199–208.

65. Lin K.S. Synthesis, characterization, and application of 1-D cerium oxide nanomaterials: A review / Lin K.S., Chowdhury S. // *International Journal of Molecular Sciences* – 2010. – V. 11 – № 9 – P.3226–3251.

66. Sun C. Nanostructured ceria-based materials: Synthesis, properties, and applications / Sun C., Li H., Chen L. // *Energy and Environmental Science* – 2012. – V. 5 – № 9 – P.8475–8505.

67. Yashima M. Crystal and Electronic Structures, Structural Disorder, Phase Transformation, and Phase Diagram of Ceria–Zirconia and Ceria-Based Materials, 2013, P.1–45.

68. Yashima M. low-Temperature Phase Equilibria / Yashima M., Takashina H., Kakihana M., Yoshimura M. // *Journal of the American Ceramic Society* – 1994. – V. 77 – № 7 – P.1869–1874.
69. Izu N. Vibrational Spectroscopic and X-Ray Diffraction Studies of Cerium Zirconium Oxides with Ce/Zr Composition Ratio = 1 Prepared by Reduction and Successive Oxidation of $t\text{-(Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$ Phase Takahisa / Izu N., Kishimoto H., Omata T., Ono K., Otsuka-yao-matsuo S. // *Science and Technology of Advanced Materials* – 2001. – V. 2 – P.397–404.
70. Kishimoto H. Crystal structure of metastable $\kappa\text{-CeZrO}_4$ phase possessing an ordered arrangement of Ce and Zr ions / Kishimoto H., Omata T., Otsuka-Yao-Matsuo S., Ueda K., Hosono H., Kawazoe H. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2000. – V. 312 – № 1–2 – P.94–103.
71. Monte R. Di Nanostructured $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides / Monte R. Di, Kašpar J. // *Journal of Materials Chemistry* – 2005. – V. 15 – № 6 – P.633–648.
72. Wang X. Crystal structure, microstructure, thermal expansion and electrical conductivity of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solution / Wang X., Liu T., Wang C., Yu J., Li L. // *Advances in Applied Ceramics* – 2017. – V. 116 – № 8 – P.477–481.
73. Cancarevic M. Thermodynamic description of the Ti-O system using the associate model for the liquid phase / Cancarevic M., Zinkevich M., Aldinger F. // *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* – 2007. – V. 31 – № 3 – P.330–342.
74. Hampl M. Thermodynamic description of the Ti-O system / Hampl M., Rainer Schmid-Fetzer // *International Journal of Materials Research* – 2015. – V. 106 – № 5 – P.439–453.
75. Wang Y. New insights into fluorinated TiO_2 (brookite, anatase and rutile) nanoparticles as efficient photocatalytic redox catalysts / Wang Y., Li L., Huang X., Li Q., Li G. // *RSC Advances* – 2015. – V. 5 – № 43 – P.34302–34313.
76. Landmann M. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2 / Landmann M., Rauls E., Schmidt W.G. // *Journal of Physics Condensed Matter* – 2012. – V. 24 – № 19.
77. Hashimoto K. TiO_2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects / Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. // *Japanese Journal of Applied Physics* – 2005. – V. 44 – № 12 – P.8269–8285.
78. Pelaez M. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for

- environmental applications / Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P.S.M., Hamilton J.W.J., Byrne J.A., O'Shea K., Entezari M.H., Dionysiou D.D. // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2012. – V. 125 – P.331–349.
79. Hanaor D.A.H. Review of the anatase to rutile phase transformation / Hanaor D.A.H., Sorrell C.C. // *Journal of Materials Science* – 2011. – V. 46 – № 4 – P.855–874.
80. Шевченко А.В. Система ZrO_2-TiO_2 / А.В. Шевченко, Л.М. Лопато, И.М. Майстер, О.Р. Горбунов // *Журнал Неорганической Химии* – 1980. – V. 25 – № 9 – P.2496–2499.
81. Saenko I. Experimental investigation of phase relations and thermodynamic properties in the ZrO_2-TiO_2 system / Saenko I., Platovskaia M., Savinykh G., Fabrichnaya O. // *Journal of the American Ceramic Society* – 2018. – V. 101 – № 1 – P.386–399.
82. Ikawa H. Phase Transformation and Thermal Expansion of Zirconium and Hafnium Titanates and Their Solid Solutions / Ikawa H., Iwai A., Hiruta K., Shimojima H., Urabe K., Udagawa S. // *Journal of the American Ceramic Society* – 1988. – V. 71 – № 2 – P.120–127.
83. Troitzsch U. High-PT study of solid solutions in the system ZrO_2/TiO_2 : The stability of srilankite / Troitzsch U., Ellis D.J. // *European Journal of Mineralogy* – 2004. – V. 16 – № 4 – P.577–584.
84. Lari a. Semiconducting metal oxides as electrode material for YSZ-based oxygen sensors / Lari a., Khodadadi a., Mortazavi Y. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2009. – V. 139 – № 2 – P.361–368.
85. Joy N.A. Plasmonic-based sensing using an array of Au-metal oxide thin films / Joy N.A., Rogers P.H., Nandasiri M.I., Thevuthasan S., Carpenter M.A. // *Analytical Chemistry* – 2012. – V. 84 – № 23 – P.10437–10444.
86. Mori M. Detection of sub-ppm level of VOCs based on a Pt/YSZ/Pt potentiometric oxygen sensor with reference air / Mori M., Nishimura H., Itagaki Y., Sadaoka Y., Traversa E. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2009. – V. 143 – № 1 – P.56–61.
87. Liu T. A review of higherature electrochemical sensors based on stabilized zirconia / Liu T., Zhang X., Yuan L., Yu J. // *Solid State Ionics* – 2015. – V. 283 – P.91–102.
88. Rheaume J.M. A review of recent progress in sensing of gas concentration by impedance change / Rheaume J.M., Pisano A.P. // *Ionics* – 2011. – V. 17 – № 2 – P.99–108.
89. Sekhar P.K. Impedance spectroscopy based characterization of an electrochemical propylene sensor / Sekhar P.K., Sarraf H., Mekonen H., Mukundan R., Brosha E.L.,

- Garzon F.H. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2013. – V. 177 – № x – P.111–115.
90. Moos R. A Brief Overview on Automotive Exhaust Gas Sensors Based on Electroceramics / R. Moos // *International Journal* – 2005. – V. 413 – P.401–413.
91. Liu Y. CeO₂ nanofibers for in situ O₂ and CO sensing in harsh environments / Liu Y., Ding Y., Zhang L., Gao P.-X., Lei Y. // *RSC Advances* – 2012. – V. 2 – № 12 – P.5193–5198.
92. Izu N. Development of resistive oxygen sensors based on cerium oxide thick film / Izu N., Shin W., Matsubara I., Murayama N. // *Journal of Electroceramics* – 2004. – V. 13 – № 1–3 – P.703–706.
93. Gerblinger J. High temperature oxygen sensor based on sputtered cerium oxide // *Sensors Actuators B.* – 1995. – V. 26–27. – 93–96P.
94. Izu N. Resistive oxygen gas sensors based on CeO₂ fine powder prepared using mist pyrolysis / Izu N., Shin W., Murayama N., Kanzaki S. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2002. – V. 87 – № 1 – P.95–98.
95. Izu N. Fast response of resistive-type oxygen gas sensors based on nano-sized ceria powder / Izu N., Shin W., Murayama N. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2003. – V. 93 – № 1–3 – P.449–453.
96. Chen C.-Y. Preparation of a Porous Ceria Coating for a Resistive Oxygen Sensor / Chen C.-Y., Chang K.-H., Chiang H.-Y., Shih S.-J. // *Sensors and Actuators B: Chemical* – 2014. – V. 204 – P.31–41.
97. Trinchì A. Investigation of sol-gel prepared CeO₂-TiO₂ thin films for oxygen gas sensing / Trinchì A., Li Y.X., Wlodarski W., Kaciulis S., Pandolfi L., Viticoli S., Comini E., Sberveglieri G. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2003. – V. 95 – № 1–3 – P.145–150.
98. Wang C. Effects of different surfactants on humidity sensing properties of CeO₂ nanobelts thin film prepared by hydrothermal method / Wang C., Wang Y. // *International Journal of Applied Ceramic Technology* – 2015. – V. 12 – № S1 – P.E142–E148.
99. Divya T. Nanoceria based thin films as efficient humidity sensors / Divya T., Nikhila M.P., Anju M., Arsha Kusumam T. V., Akhila A.K., Ravikiran Y.T., Renuka N.K. // *Sensors and Actuators, A: Physical* – 2017. – V. 261 – P.85–93.
100. Li Z. Hydrothermally synthesized CeO₂ nanowires for H₂S sensing at room temperature / Li Z., Niu X., Lin Z., Wang N., Shen H., Liu W., Sun K., Fu Y.Q., Wang

Z. // Journal of Alloys and Compounds – 2016. – V. 682 – P.647–653.

101. Zito C.A. Porous CeO₂ nanospheres for a room temperature triethylamine sensor under high humidity conditions / Zito C.A., Perfecto T.M., Volanti D.P. // New Journal of Chemistry – 2018. – V. 42 – № 19 – P.15954–15961.

102. Liu C. A high-performance flexible gas sensor based on self-assembled PANI-CeO₂ nanocomposite thin film for trace-level NH₃ detection at room temperature / Liu C., Tai H., Zhang P., Yuan Z., Du X., Xie G., Jiang Y. // Sensors and Actuators, B: Chemical – 2018. – V. 261 – P.587–597.

103. Aboud A.A. CO₂ responses based on pure and doped CeO₂ nano-pellets / Aboud A.A., Al-Kelesh H., Rouby W.M.A.E., Farghali A.A., Hamdedein A., Khedr M.H. // Journal of Materials Research and Technology – 2018. – V. 7 – № 1 – P.14–20.

104. Rangel R. Developing novel gas sensors for NO₂ detection based on Ce_(1-x)M_xO₂, {M=Ru, In} solid solutions / Rangel R., Chávez-Chávez L., García-Méndez M., Martínez E. // Journal of Electroceramics – 2012. – V. 28 – № 1 – P.34–44.

105. Liu J. Enhanced Gas Sensing Properties of SnO₂ Hollow Spheres Decorated with CeO₂ Nanoparticles Heterostructure Composite Materials / Liu J., Dai M., Wang T., Sun P., Liang X., Lu G., Shimano K., Yamazoe N. // ACS Applied Materials & Interfaces – 2016. – V. 8 – № 10 – P.6669–6677.

106. Mohammadi M.R. Nanostructured TiO₂-CeO₂ mixed oxides by an aqueous sol-gel process: Effect of Ce:Ti molar ratio on physical and sensing properties / Mohammadi M.R., Fray D.J. // Sensors and Actuators, B: Chemical – 2010. – V. 150 – № 2 – P.631–640.

107. Chen Y.J. Synthesis and enhanced gas sensing properties of crystalline CeO₂/TiO₂ core/shell nanorods / Chen Y.J., Xiao G., Wang T.S., Zhang F., Ma Y., Gao P., Zhu C.L., Zhang E., Xu Z., Li Q.H. // Sensors and Actuators, B: Chemical – 2011. – V. 156 – № 2 – P.867–874.

108. Izu N. Resistive oxygen gas sensors based on Ce_{1-x}Zr_xO₂ nano powder prepared using new precipitation method / Izu N., Oh-Hori N., Itou M., Shin W., Matsubara I., Murayama N. // Sensors and Actuators, B: Chemical – 2005. – V. 108 – № 1–2 SPEC. ISS. – P.238–243.

109. Chen C.Y. Temperature independent resistive oxygen sensor prepared using zirconia-doped ceria powders / Chen C.Y., Chang K.H. // Sensors and Actuators, B: Chemical – 2012. – V. 162 – № 1 – P.68–75.

110. Izu N. Resistive oxygen sensor using ceria-zirconia sensor material and ceria-yttria

- temperature compensating material for lean-burn engine / Izu N., Nishizaki S., Shin W., Itoh T., Nishibori M., Matinfara I. // *Sensors* – 2009. – V. 9 – № 11 – P.8884–8895.
111. Li Z. Highly sensitive NH₃ gas sensor based on the porous Ce_{0.94}Zr_{0.06}O₂ nano-sheets with ppb level detection limit / Li Z., Wang J., Zhang S., Yan S., Cao B., Shen W., Wang Z., Fu Y.Q. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2018. – V. 742 – P.712–720.
112. Izu N. Performance of a carbon monoxide sensor based on zirconia-doped ceria / Izu N., Matsubara I., Itoh T., Shin W. // *Journal of Asian Ceramic Societies* – 2016. – V. 4 – № 2 – P.205–208.
113. Rasso P. Mesoscale organization of titania thin films enables oxygen sensing at room temperature / Rasso P., Malfatti L., Carboni D., Casula M.F., Garroni S., Zampetti E., Macagnano A., Bearzotti A., Innocenzi P. // *Journal of Materials Chemistry C* – 2017. – V. 5 – № 45 – P.11815–11823.
114. Li Y. Gas sensing properties of p-type semiconducting Cr-doped TiO₂ thin films / Li Y., Wlodarski W., Galatsis K., Hassib S., Cole J., Russo S., Rockelmann N. // *Sensors and Actuators B* – 2002. – V. 83 – P.160–163.
115. Buono C. N-doping effects on the oxygen sensing of TiO₂ films / Buono C., Desimone M., Schipani F., Aldao C.M., Vignatti C.I., Morgade C.I.N., Cabeza G.F., Garetto T.F. // *Journal of Electroceramics* – 2018. – V. 40 – № 1 – P.72–77.
116. Zhuiykov S. Nanocrystalline V₂O₅-TiO₂ thin-films for oxygen sensing prepared by sol-gel process / Zhuiykov S., Wlodarski W., Li Y. – 2001. – V. 77 – P.484–490.
117. Raghu A.V. Highly Sensitive, Temperature-Independent Oxygen Gas Sensor Based on Anatase TiO₂ Nanoparticle Grafted, 2D Mixed Valent VO_x Nanoflakelets / Raghu A.V., Karuppanan K.K., Pullithadathil B. // *ACS Sensors* – 2018. – V. 3 – № 9 – P.1811–1821.
118. Park J.Y. Synthesis and gas sensing properties of TiO₂-ZnO core-shell nanofibers / Park J.Y., Choi S.W., Lee J.W., Lee C., Kim S.S. // *Journal of the American Ceramic Society* – 2009. – V. 92 – № 11 – P.2551–2554.
119. Mei Z. Oxygen sensitivity of nano-CeO₂ coating TiO₂ materials / Mei Z., Xidong W., Fuming W., Wenchao L. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2003. – V. 92 – № 1–2 – P.167–170.
120. Wang C. Large scale synthesis and gas-sensing properties of anatase TiO₂ Three-dimensional hierarchical nanostructures / Wang C., Yin L., Zhang L., Qi Y., Lun N., Liu N. // *Langmuir* – 2010. – V. 26 – № 15 – P.12841–12848.
121. Hazra S.K. Characterizations of porous titania thin films produced by

electrochemical etching / Hazra S.K., Tripathy S.R., Alessandri I., Depero L.E., Basu S. // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* – 2006. – V. 131 – № 1–3 – P.135–141.

122. Haidry A.A. Hydrogen gas sensors based on nanocrystalline TiO₂ thin films / Haidry A.A., Schlosser P., Durina P., Mikula M., Tomasek M., Plecenik T., Roch T., Pidik A., Stefecka M., Noskovic J., Zahoran M., Kus P., Plecenik A. // *Central European Journal of Physics* – 2011. – V. 9 – № 5 – P.1351–1356.

123. Seeley Z.M. Influence of crystallinity on CO gas sensing for TiO₂ films / Seeley Z.M., Bandyopadhyay A., Bose S. // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* – 2009. – V. 164 – № 1 – P.38–43.

124. Muthukrishnan K. Highly selective acetaldehyde sensor using sol–gel dip coated nano crystalline TiO₂ thin film / Muthukrishnan K., Vanaraja M., Boomadevi S., Karn R.K., Rayappan J.B.B., Singh V., Pandiyan K. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* – 2015. – V. 26 – № 7 – P.5135–5139.

125. Lou Z. Branch-like Hierarchical Heterostructure (α -Fe₂O₃/TiO₂): A Novel Sensing Material for Trimethylamine Gas Sensor / Lou Z., Li F., Deng J., Wang L., Zhang T. // *ACS Applied Materials & Interfaces* – 2013. – V. 5 – № 23 – P.12310–12316.

126. Sun G.-J. Prominent Gas Sensing Performance of TiO₂-Core/NiO-Shell Nanorod Sensors / Sun G.-J., Kheel H., Choi S., Hyun S.K., Lee C. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* – 2017. – V. 17 – № 6 – P.4099–4102.

127. Yang F. Three-dimensional TiO₂/SiO₂ composite aerogel films via atomic layer deposition with enhanced H₂S gas sensing performance / Yang F., Zhu J., Zou X., Pang X., Yang R., Chen S., Fang Y., Shao T., Luo X., Zhang L. // *Ceramics International* – 2018. – V. 44 – № 1 – P.1078–1085.

128. Nemade K.R. Carbon dioxide gas sensing by Ag/TiO₂ composites prepared by solid-state diffusion and chemical routes / Nemade K.R., Waghuley S.A. // *Journal of the Chinese Advanced Materials Society* – 2015. – V. 3 – № 1 – P.9–16.

129. Moon J. Pd-doped TiO₂ nanofiber networks for gas sensor applications / Moon J., Park J.A., Lee S.J., Zyung T., Kim I.D. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2010. – V. 149 – № 1 – P.301–305.

130. Zhang M. Response time and mechanism of Pd modified TiO₂ gas sensor / Zhang M., Ning T., Zhang S., Li Z., Yuan Z., Cao Q. // *Materials Science in Semiconductor Processing* – 2014. – V. 17 – P.149–154.

131. Luca L. De Hydrogen sensing characteristics of Pt/TiO₂/MWCNTs composites /

- Luca L. De, Donato A., Santangelo S., Faggio G., Messina G., Donato N., Neri G. // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2012. – V. 37 – № 2 – P.1842–1851.
132. Ye Z. Room temperature formaldehyde sensor with enhanced performance based on reduced graphene oxide/titanium dioxide / Ye Z., Tai H., Xie T., Yuan Z., Liu C., Jiang Y. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2016. – V. 223 – P.149–156.
133. Peng X. Applied Surface Science Correlation between donating or accepting electron behavior of the adsorbed CO or H₂ and its oxidation over TiO₂ under ultraviolet light irradiation / Peng X., He Z., Yang K., Chen X., Wang X., Dai W., Fu X. // *Applied Surface Science* – 2016. – V. 360 – P.698–706.
134. Zhang J. A UV light enhanced TiO₂/graphene device for oxygen sensing at room temperature / Zhang J., Zhao C., Hu P.A., Fu Y.Q., Wang Z., Cao W., Yang B., Placido F. // *RSC Advances* – 2013. – V. 3 – № 44 – P.22185–22190.
135. Mohammadi M.R. Synthesis and characterisation of nanosized TiO₂-ZrO₂ binary system prepared by an aqueous sol-gel process: Physical and sensing properties / Mohammadi M.R., Fray D.J. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2011. – V. 155 – № 2 – P.568–576.
136. Ansari Z.A. Humidity sensing behavior of thick films of strontium-doped lead-zirconium-titanate / Ansari Z.A., Ko T.G., Oh J.H. // *Surface and Coatings Technology* – 2004. – V. 179 – № 2–3 – P.182–187.
137. Biju K.P. Sol-gel derived TiO₂:ZrO₂ multilayer thin films for humidity sensing application / Biju K.P., Jain M.K. // *Sensors and Actuators, B: Chemical* – 2008. – V. 128 – № 2 – P.407–413.
138. Birkby I. Applications of Zirconia Ceramics / Birkby I., Stevens R. // *Key Engineering Materials* – 1996. – V. 122–124 – P.527–552.
139. Mahade S. Influence of YSZ layer thickness on the durability of gadolinium zirconate/YSZ double-layered thermal barrier coatings produced by suspension plasma spray / Mahade S., Curry N., Jonnalagadda K.P., Peng R.L., Markocsan N., Nylén P. // *Surface and Coatings Technology* – 2019. – V. 357 – № August 2018 – P.456–465.
140. Tailor S. Atmospheric plasma sprayed 7%-YSZ thick thermal barrier coatings with controlled segmentation crack densities and its thermal cycling behavior / Tailor S., Upadhyaya R., Manjunath S.Y., Dub A. V., Modi A., Modi S.C. // *Ceramics International* – 2018. – V. 44 – № 3 – P.2691–2699.
141. Gautam C. Zirconia based dental ceramics: structure, mechanical properties, biocompatibility and applications / Gautam C., Joyner J., Gautam A., Rao J., Vajtai R. //

Dalton Transactions – 2016. – V. 45 – № 48 – P.19194–19215.

142. Chen Y.W. Zirconia in biomedical applications / Chen Y.W., Moussi J., Drury J.L., Wataha J.C. // *Expert Review of Medical Devices* – 2016. – V. 13 – № 10 – P.945–963.

143. Lee D.S. Characterization of ZrO₂ co-doped with Sc₂O₃ and CeO₂ electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs / Lee D.S., Kim W.S., Choi S.H., Kim J., Lee H.W., Lee J.H. // *Solid State Ionics* – 2005. – V. 176 – № 1–2 – P.33–39.

144. Shiono M. Effect of CeO₂ interlayer on ZrO₂ electrolyte/La(Sr)CoO₃ cathode for low-temperature SOFCs / Shiono M., Kobayashi K., Nguyen T.L., Hosoda K., Kato T., Ota K., Dokiya M. // *Solid State Ionics* – 2004. – V. 170 – № 1–2 – P.1–7.

145. Fini D. Evaluation of Sc₂O₃–CeO₂–ZrO₂ electrolyte-based tubular fuel cells using activated charcoal and hydrogen fuels / Fini D., Badwal S.P.S., Giddey S., Kulkarni A.P., Bhattacharya S. // *Electrochimica Acta* – 2018. – V. 259 – P.143–150.

146. Tsoga A. Total electrical conductivity and defect structure of ZrO₂-CeO₂-Y₂O₃-Gd₂O₃ solid solutions / Tsoga A., Naoumidis A., Stöver D. // *Solid State Ionics* – 2000. – V. 135 – № 1–4 – P.403–409.

147. Tsampas M.N. Applications of yttria stabilized zirconia (YSZ) in catalysis / Tsampas M.N., Sapountzi F.M., Vernoux P. // *Catalysis Science and Technology* – 2015. – V. 5 – № 11 – P.4884–4900.

148. Hrovat M. Ceramic materials for solid oxide fuel cells-an overview / M. Hrovat, J. Holc – 1994 – V.61 – №5 – P. 292-306.

149. Panda D. Growth, dielectric properties, and memory device applications of ZrO₂ thin films / Panda D., Tseng T.Y. // *Thin Solid Films* – 2013. – V. 531 – P.1–20.

150. Vivier L. Ceria-based solid catalysts for organic chemistry / Vivier L., Duprez D. // *ChemSusChem* – 2010. – V. 3 – № 6 – P.654–678.

151. Xie S. Ceria and ceria-based nanostructured materials for photoenergy applications / Xie S., Wang Z., Cheng F., Zhang P., Mai W., Tong Y. // *Nano Energy* – 2017. – V. 34 – P.313–337.

152. Kharton V. V. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells / Kharton V. V., Figueiredo F.M., Navarro L., Naumovich E.N., A. V. Kovalevsky A.A.Yaremchenko., Viskup A.P., Carneiro A., Marques F.M.B., Frade J.R. // *Journal of Materials Science* – 2001. – V. 36 – P.1105–1117.

153. Simonenko T.L. Synthesis and Physicochemical Properties of Nanopowders and Ceramics in a CeO₂–Gd₂O₃ System / Simonenko T.L., Kalinina M. V., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Khamova T. V., Shilova O.A. // *Glass Physics and Chemistry* –

2018. – V. 44 – № 4 – P.314–321.

154. Simonenko T.L. Spark plasma sintering of nanopowders in the CeO₂-Y₂O₃ system as a promising approach to the creation of nanocrystalline intermediate-temperature solid electrolytes / Simonenko T.L., Kalinina M. V., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Glumov O. V., Mel'nikova N.A., Murin I. V., Shichalin O.O., Papynov E.K., Shilova O.A. // *Ceramics International* – 2018. – V. 44 – № 16 – P.19879–19884.

155. Das S. Cerium oxide nanoparticles: Applications and prospects in nanomedicine / Das S., Dowding J.M., Klump K.E., McGinnis J.F., Self W., Seal S. // *Nanomedicine* – 2013. – V. 8 – № 9 – P.1483–1508.

156. Charbgo F. Bio-sensing applications of cerium oxide nanoparticles: Advantages and disadvantages / Charbgo F., Ramezani M., Darroudi M. // *Biosensors and Bioelectronics* – 2017. – V. 96 – P.33–43.

157. Щербаков А.Б. Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия / А.Б. Щербаков, О.С. Иванова, Н.Я. Спивак, В.В. Козик, В.К. Иванов – Томск – 2016 – Вып. Издательский Дом Томского государственного университета.

158. С.А. Кузнецова Пленки На Основе Диоксида Церия: Получение, Свойства, Применение / Кузнецова. С.А., Халипова. О.С., Козик. В.В. – Томск – 2016. Вып. Издательский Дом Томского государственного университета.

159. Chen X. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications/ Chen X., Mao S. // *Chemical Reviews* – 2007. – V. 107 – № 7 – P/2891–2959.

160. Zhang H. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications / Zhang H., Chen G., Bahnemann D.W. // *Journal of Materials Chemistry* – 2009. – V. 19 – № 29 – P.5089–5121.

161. Chen D. Recent progress in the synthesis of spherical titania nanostructures and their applications / Chen D., Caruso R.A. // *Advanced Functional Materials* – 2013. – V. 23 – № 11 – P.1356–1374.

162. Cheng Y. Progress in TiO₂ nanotube coating for biomedical application: A review / Cheng Y., Yang H., Yang Y., Huang J., Wu Ke., Chen Z., Wang X., Lin C., Lai Y., // *Journal of Materials Chemistry B* – 2018. – V. 6 – № 2 – P.1862–1886.

163. Wang X. Engineering the Surface/Interface Structures of Titanium Dioxide Micro and Nano Architectures towards Environmental and Electrochemical Applications / Wang X., Zhao Y., Mølhav K., Sun H. // *Nanomaterials* – 2017. – V. 7 – № 382 – P.1–

30.

164. Bavykin D. V. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications / Bavykin D. V., Friedrich J.M., Walsh F.C. // *Advanced Materials* – 2006. – V. 18 – № 21 – P.2807–2824.

165. Anitha V.C. Recent developments in TiO₂ as n- and p-type transparent semiconductors: synthesis, modification, properties, and energy-related applications / Anitha V.C., Banerjee A.N., Joo S.W. // *Journal of Materials Science* – 2015. – V. 50 – № 23 – P.7495–7536.

166. Hutter K. Electrorheological fluids / Hutter K., Ursescu A., Ven A.A.F. van de // *Lecture Notes in Physics* – 2006. – V. 710 – № 3 – P.279–366.

167. Афанасьева А.В. Химические методы получения керамических и полимерных наноматериалов из жидкой фазы / Афанасьева А.В., Голикова Е.В., Голоудина Р.И., Корыткова Э.Н., Кучук В.И., Лучинин В.В., Морозова Л.В., Муратова Е.Н., Панова Т.И., Пасюта В.М., Спивак Ю.М., Хашковский Р.В., Химич Н.Н., Шилова О.А. – Санкт-Петербург, 2014. Вып. Минобрнаука.

168. Dudnik E. V. Modern methods for hydrothermal synthesis of ZrO₂-based nanocrystalline powders / Dudnik E. V. // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* – 2009. – V. 48 – № 3–4 – P.238–248.

169. Yang R. A composite material with CeO₂-ZrO₂ nanocrystallines embedded in SiO₂ matrices and its enhanced thermal stability and oxygen storage capacity / Yang R., Liu Y., Yu L. // *Journal of Nanoparticle Research* – 2018. – V. 20 – № 151 – P.4–13.

170. Herbig B. Mesoporous TiO₂ thin films prepared from hydrothermally treated precursor powder sols / Herbig B., Löbmann P. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology* – 2018. – V. 87 – № 2 – P.292–298.

171. Pawar V. Observation of shift in band gap with annealing in hydrothermally synthesized TiO₂-thin films / Pawar V., Jha P.K., Singh P. // *AIP Conference Proceedings* – 2018. – V. 1953 – № 030097 – P.1–4.

172. Waghmare M.A. Zirconium oxide films: deposition techniques and their applications in dye-sensitized solar cells / Waghmare M.A., Naushad M., Alothman Z.A., Ubale A.U., Pathan H.M. // *Journal of Solid State Electrochemistry* – 2017. – V. 21 – № 9 – P.2531–2545.

173. Liu X. Preparation, Characterization, and Potential Biomedical Applications of Nanostructured Zirconia Coatings and Films / под ред. C.S.S.R. Kumar. , 2010. – P.251–275.

174. Zhitomirsky I. Electrolytic and electrophoretic deposition of CeO₂ films / Zhitomirsky I., Petric A. // *Materials Letters* – 1999. – V. 40 – № 6 – P.263–268.
175. Hamlaoui Y. Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions. Part I. Electrochemical and analytical characterisation / Hamlaoui Y., Pedraza F., Remazeilles C., Cohendoz S., Rébéré C., Tifouti L., Creus J. // *Materials Chemistry and Physics* – 2009. – V. 113 – № 2–3 – P.650–657.
176. Golden T.D. Anodic Electrodeposition of Cerium Oxide Thin Films / Golden T.D., Wang A.Q. // *Journal of The Electrochemical Society* – 2003. – V. 150 – № 9 – P.C621–c624.
177. Yagati A.K. An enzymatic biosensor for hydrogen peroxide based on CeO₂ nanostructure electrodeposited on ITO surface / Yagati A.K., Lee T., Min J., Choi J.W. // *Biosensors and Bioelectronics* – 2013. – V. 47 – P.385–390.
178. Natarajan C. Cathodic Electrodeposition of Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films / Natarajan C. // *Journal of The Electrochemical Society* – 1996. – V. 143 – № 5 – P.1547.
179. Macak J.M. Filling of TiO₂ nanotubes by self-doping and electrodeposition / Macak J.M., Gong B.G., Hueppe M., Schmuki P. // *Advanced Materials* – 2007. – V. 19 – № 19 – P.3027–3031.
180. Yoldas B.E. Zirconium oxides formed by hydrolytic condensation of alkoxides and parameters that affect their morphology / Yoldas B.E. // *Journal of Materials Science* – 1986. – V. 21 – № 3 – P.1080–1086.
181. Jaenicke S. Structural and morphological control in the preparation of high surface area zirconia / Jaenicke S., Chuah G.K., Raju V., Nie Y.T. // *Catalysis Surveys from Asia* – 2008. – V. 12 – № 3 – P.153–169.
182. Ferreira N.S. Cassava-starch-assisted sol-gel synthesis of CeO₂ nanoparticles / Ferreira N.S., Angélica R.S., Marques V.B., Lima C.C.O. De, Silva M.S. // *Materials Letters* – 2016. – V. 165 – P.139–142.
183. Avellaneda C.O. Optical and electrochemical properties of CeO₂ thin film prepared by an alkoxide route / Avellaneda C.O., Berton M.A.C., Bulhões L.O.S. // *Solar Energy Materials and Solar Cells* – 2008. – V. 92 – № 2 – P.240–244.
184. Ksapabutr B. Sol-gel derived porous ceria powders using cerium glycolate complex as precursor / Ksapabutr B., Gulari E., Wongkasemjit S. // *Materials Chemistry and Physics* – 2006. – V. 99 – № 2–3 – P.318–324.

185. Ansari A.A. Sol-gel derived nanoporous cerium oxide film for application to cholesterol biosensor / Ansari A.A., Kaushik A., Solanki P.R., Malhotra B.D. // *Electrochemistry Communications* – 2008. – V. 10 – № 9 – P.1246–1249.
186. Yoldas B. Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters / Yoldas B. // *Journal of Materials Science* – 1986. – V. 21 – № 3 – P.1087–1092.
187. Vargas Garcia J.R. Thermal barrier coatings produced by chemical vapor deposition / Vargas Garcia J.R., Goto T. // *Science and Technology of Advanced Materials* – 2003. – V. 4 – № 4 – P.397–402.
188. Aspinall H.C. Ce(IV) complexes with donor-functionalized alkoxide ligands: Improved precursors for chemical vapor deposition of CeO₂ / Aspinall H.C., Bacsa J., Jones A.C., Wrench J.S., Black K., Chalker P.R., King P.J., Marshall P., Werner M., Davies H.O., Odedra R. // *Inorganic Chemistry* – 2011. – V. 50 – № 22 – P.11644–11652.
189. Sawka A. Deposition of Sm₂O₃-doped CeO₂ layers using the MOCVD method / Sawka A., Kwatara A. // *Ceramics International* – 2016. – V. 42 – № 1 – P.1446–1452.
190. Ge M. Dispersion of CeO₂ Nanoparticles on Hexagonal Boron Nitride by a Simple CVD Method / Ge M., Zhang J., Li Y., Tu R., Goto T. // *Transactions of the Indian Ceramic Society* – 2018. – V. 77 – № 3 – P.127–131.
191. Barreca D. Gas sensing properties of columnar CeO₂ nanostructures prepared by Chemical vapor deposition / Barreca D., Comini E., Gasparotto A., Maccato C., Maragno C., Sberveglieri G., Tondello E. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* – 2008. – V. 8 – № 2 – P.1012–1016.
192. Wang X. Evolution of titanium dioxide one-dimensional nanostructures from surface-reaction-limited pulsed chemical vapor deposition / Wang X., Shi J. // *Journal of Materials Research* – 2013. – V. 28 – № 3 – P.270–279.
193. Karlsson P.G. TiO₂ chemical vapor deposition on Si(111) in ultrahigh vacuum: Transition from interfacial phase to crystalline phase in the reaction limited regime / Karlsson P.G., Richter J.H., Andersson M.P., Johansson M.K.J., Blomquist J., Uvdal P., Sandell A. // *Surface Science* – 2011. – V. 605 – № 13–14 – P.1147–1156.
194. Sung J. Preparation of ultrathin TiO₂ coating on boron particles by thermal chemical vapor deposition and their oxidation-resistance performance / Sung J., Shin M., Deshmukh P.R., Hyun H.S., Sohn Y., Shin W.G. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2018. – V. 767 – P.924–931.

195. Rasoulnezhad H. Preparation of transparent nanostructured N-doped TiO₂ thin films by combination of sonochemical and CVD methods with visible light photocatalytic activity / Rasoulnezhad H., Hosseinzadeh G., Hosseinzadeh R., Ghasemian N. // *Journal of Advanced Ceramics* – 2018. – V. 7 – № 3 – P.185–196.
196. Malygin A.A. Structural dimensional effects and their application in the "core-nanoshell" systems, synthesized by the molecular layering / Malygin A.A., Malkov A.A., Sosnov E.A. // *Russian Chemical Bulletin, International Edition* – 2017. – V. 66 – № 11 – P.1–24.
197. Park B.E. Atomic layer deposition of Y-stabilized ZrO₂ for advanced DRAM capacitors / Park B.E., Oh I.K., Mahata C., Lee C.W., Thompson D., Lee H.B.R., Maeng W.J., Kim H. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2017. – V. 722 – P.307–312.
198. Molina-Reyes J. Physical and electrical characterization of yttrium-stabilized zirconia (YSZ) thin films deposited by sputtering and atomic-layer deposition / Molina-Reyes J., Tiznado H., Soto G., Vargas-Bautista M., Dominguez D., Murillo E., Sweeney D., Read J. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* – 2018. – V. 29 – № 18 – P.15349–15357.
199. Kukli K. Atomic layer deposition of zirconium dioxide from zirconium tetrachloride and ozone / Kukli K., Kemell M., Köykkä J., Mizohata K., Vehkamäki M., Ritala M., Leskelä M. // *Thin Solid Films* – 2015. – V. 589 – № 2 – P.597–604.
200. Kalam K. Electric and Magnetic Properties of Atomic Layer Deposited ZrO₂-HfO₂ Thin Films / Kalam K., Seemen H., Mikkor M., Ritslaid P., Stern R., Dueñas S., Castán H., Tamm A., Kukli K. // *ECS Journal of Solid State Science and Technology* – 2018. – V. 7 – № 9 – P.N117–N122.
201. Golalikhani M. Atomic layer deposition of CeO₂ using a heteroleptic cyclopentadienyl-amidinate precursor / Golalikhani M., James T., Buskirk P. Van, Noh W., Lee J., Wang Z., Roeder J.F. // *Journal of Vacuum Science & Technology A* – 2018. – V. 36 – № 5 – P.051502.
202. Marizy A. Atomic layer deposition of epitaxial CeO₂ thin layers for faster surface hydrogen oxidation and faster bulk ceria reduction/reoxidation / Marizy A., Roussel P., Ringuedé A., Cassir M. // *Journal of Materials Chemistry A* – 2015. – V. 3 – № 19 – P.10498–10503.
203. King P.J. Effect of deposition temperature on the properties of CeO₂ films grown by atomic layer deposition / King P.J., Werner M., Chalker P.R., Jones A.C., Aspinall H.C., Basca J., Wrench J.S., Black K., Davies H.O., Heys P.N. // *Thin Solid Films* –

2011. – V. 519 – № 13 – P.4192–4195.
204. Patel R.L. Ionic and electronic conductivities of atomic layer deposition thin film coated lithium ion battery cathode particles / Patel R.L., Park J., Liang X. // RSC Advances – 2016. – V. 6 – № 101 – P.98768–98776.
205. Patel R.L. Ultrathin Conductive CeO₂ Coating for Significant Improvement in Electrochemical Performance of LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ Cathode Materials / Patel R.L., Palaparty S.A., Liang X. // Journal of The Electrochemical Society – 2017. – V. 164 – №1 – P.A6236–A6243.
206. Neimela J-P. Titanium dioxide thin films by atomic layer deposition: a review / Neimela J-P., Marin G., Karppinen M. // Semiconductor Science and Technology – 2017. – V. 32 – № 9 – P.1–71.
207. Raut N.C. Inkjet printing metals on flexible materials for plastic and paper electronics / Raut N.C., Al-Shamery K. // Journal of Materials Chemistry C – 2018. – V. 6 – № 7 – P.1618–1641.
208. Gibaud A. An X-ray scattering study of Pt_{1-x}V_x alloys / Gibaud A., Topić M., Corbel G., Lang C.I. // Journal of Alloys and Compounds – 2009. – V. 484 – № 1–2 – P.168–171.
209. Roy A. Phonons and fractons in sol-gel alumina: Raman study / Roy A., Sood A.K. // Pramana: Journal of Physics – 1995. – V. 44 – № 3 – P.201–209.
210. Ishizawa N. A structural investigation of α -Al₂O₃ at 2170 K / Ishizawa N., Miyata T., Minato I., Marumo F., Iwai S. // Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry – 1980. – V. 36 – № 2 – P.228–230.
211. Kol'tsov S.I. Preparation and investigation of products of interaction of titanium tetrachloride with silica gel / Kol'tsov S.I. // Russian Journal of Applied Chemistry – 1969. – V. 42 – № 975 – P.1023–1028.
212. Kol'tsov S.I. Effect of the degree of dehydration of silica gel on the mechanism of hydrolysis of adsorbed titanium tetrachloride / Kol'tsov S.I., Aleskovskii V.B. // Russian Journal of Physical Chemistry – 1968. – V. 42 – № 630 – P.1210.
213. Simonenko N.P. Production of 8%Y₂O₃-92%ZrO₂ (8YSZ) thin films by sol-gel technology / Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russian Journal of Inorganic Chemistry – 2015. – V. 60 – № 7 – P.878–886.
214. Hemberger Y. Quantification of yttria in stabilized zirconia by Raman spectroscopy / Hemberger Y., Wichtner N., Berthold C., Nickel K.G. // International Journal of Applied Ceramic Technology – 2016. – V. 13 – № 1 – P.116–124.

215. Yashima M. Determination of cubic-tetragonal phase boundary in $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ solid solutions by Raman spectroscopy / Yashima M., Ohtake K., Arashi H., Kakihana M., Yoshimura M. // *Journal of Applied Physics* – 1993. – V. 74 – № 12 – P.7603–7605.
216. Skandan G. Phase characterization and stabilization due to grain size effects of nanostructured Y_2O_3 / Skandan G., Foster C.M., Frase H., Ali M.N., Parker J.C., Hahn H. // *Nanostructured Materials* – 1992. – V. 1 – № 4 – P.313–322.
217. Winter M.R. Oxide materials with low thermal conductivity / Winter M.R., Clarke D.R. // *Journal of the American Ceramic Society* – 2007. – V. 90 – № 2 – P.533–540.
218. Siu G.G. Variation of fundamental and higher-order raman spectra of (formula presented) nanograins with annealing temperature / Siu G.G., Stokes M.J., Liu Y. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 1999. – V. 59 – № 4 – P.3173–3179.
219. Putilov L.P. Thermodynamics of Defect Formation and Hydration of Y_2O_3 / Putilov L.P., Tsidilkovski V.I., Varaksin A.N., Fishman A.Y. // *Defect and Diffusion Forum* – 2012. – V. 326–328 – P.126–131.
220. Zhong L.S. 3D Flowerlike Ceria Micro / Nanocomposite Structure and Its Application for Water Treatment and CO Removal / Zhong L.S., Hu J.S., Cao A.M., Liu Q., Song W.G., Wan L.J. // *Chemistry of Materials* – 2007. – V. 19 – № 7 – P.1648–1655.
221. Purohit R.D. Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion / Purohit R.D., Sharma B.P., Pillai K.T., Tyagi A.K. // *Materials Research Bulletin* – 2001. – V. 36 – № 15 – P.2711–2721.
222. Trovarelli A. Nanophase Fluorite-Structured $CeO_2 - ZrO_2$ Catalysts Prepared by High-Energy Mechanical Milling Analysis of Low-Temperature Redox Activity and Oxygen Storage Capacity / Trovarelli A., Zamar F., Llorca J., Leitenburg C. De, Dolcetti G., Kiss J.T. // *J Catal* – 1997. – V. 169 – P.490–502.
223. Wu Z. Probing Defect Sites on CeO_2 Nanocrystals with Well-Defined Surface Planes by Raman Spectroscopy and O_2 Adsorption / Wu Z., Li M., Howe J., Meyer H.M., Overbury S.H. // *Langmuir* – 2010. – V. 26 – № 21 – P.16595–16606.
224. Gallas M.R. Calibration of the Raman effect in alpha- Al_2O_3 ceramic for residual-stress measurements / Gallas M.R., Chu Y.C., Piermarini G.J. // *Journal of Materials Research* – 1995. – V. 10 – № 11 – P.2817–2822.
225. Kofstad P. Defects and transport properties of metal oxides / Kofstad P. // *Oxidation of Metals* – 1995. – V. 44 – № 1–2 – P.3–27.

226. Yokokawa H. Protons in ceria and their roles in SOFC electrode reactions from thermodynamic and SIMS analyses / Yokokawa H., Horita T., Sakai N., Yamaji K., Brito M.E., Xiong Y.P., Kishimoto H. // *Solid State Ionics* – 2004. – V. 174 – № 1–4 – P.205–221.
227. Choi Y.M. Characterization of O₂–CeO₂ Interactions Using In Situ Raman Spectroscopy and First-Principle Calculations / Choi Y.M., Abernathy H., Chen H.-T., Lin M.C., Liu M. // *ChemPhysChem* – 2006. – V. 7 – № 9 – P.1957–1963.
228. Pushkarev V. V. Probing Defect Sites on the CeO₂ Surface with Dioxygen / Pushkarev V. V., Kovalchuk V.I., D'Itri J.L. // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2004. – V. 108 – № 17 – P.5341–5348.
229. Schilling C. Raman Spectra of Polycrystalline CeO₂: A Density Functional Theory Study / Schilling C., Hofmann A., Hess C., Ganduglia-Pirovano M.V. // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2017. – V. 121 – № 38 – P.20834–20849.
230. Silva I. de C. Reversible Oxygen Vacancy Generation on Pure CeO₂ Nanorods Evaluated by in Situ Raman Spectroscopy / Silva I. de C., Sigoli F.A., Mazali I.O. // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2017. – V. 121 – № 23 – P.12928–12935.
231. Orendorz A. Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO₂ films analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy / Orendorz A., Brodyanski A., Lösch J., Bai L.H., Chen Z.H., Le Y.K., Ziegler C., Gnaser H. // *Surface Science* – 2007. – V. 601 – № 18 – P.4390–4394.
232. Manriquez M.E. X-Ray Diffraction, and Raman Scattering Study of Nanostructured ZrO₂-TiO₂ Oxides Prepared by Sol–Gel / Manriquez M.E., Picquart M., Bokhimi X., López T., Quintana P., Coronado and J.M. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* – 2008. – V. 8 – № 11 – P.1–7.
233. Zhang W.F. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals / Zhang W.F., He Y.L., Zhang M.S., Yin Z., Chen Q. // *Journal of Physics D: Applied Physics* – 2000. – V. 33 – № 8 – P.912–916.
234. Frank O. Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18) / Frank O., Zukalova M., Laskova B., Kürti J., Koltai J., Kavan L. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2012. – V. 14 – № 42 – P.14567.
235. Kim Y.K. Lattice contraction and cation ordering of ZrTiO₄ in the normal-to-incommensurate phase transition / Kim Y.K., Jang H.M. // *Journal of Applied Physics* – 2001. – V. 89 – № 11 – P.6349.
236. Oanh L.M. Formation of Crystal Structure of Zirconium Titanate ZrTiO₄ Powders

Prepared by Sol–Gel Method / Oanh L.M., Do D.B., Hung N.M., Thang D.V., Phuong D.T., Ha D.T., Minh N. Van // *Journal of Electronic Materials* – 2016. – V. 45 – № 5 – P.2553–2558.

237. Salahinejad E. Multilayer zirconium titanate thin films prepared by a sol-gel deposition method / Salahinejad E., Hadianfard M.J., MacDonald D.D., Mozafari M., Vashae D., Tayebi L. // *Ceramics International* – 2013. – V. 39 – № 2 – P.1271–1276.

238. Rouhani P. Nanostructured zirconium titanate fibers prepared by particulate sol-gel and cellulose templating techniques / Rouhani P., Salahinejad E., Kaul R., Vashae D., Tayebi L. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2013. – V. 568 – P.102–105.

239. Malygin A.A. Synthesis by the Molecular Layering Method and Functional Properties of Metal-Oxide Nanocoatings on the Surface of Quartz Optical Fibers / Malygin A.A., Antipov V. V., Kochetkova A.S., Buimistryuk G.Y. // *Russian Journal of Applied Chemistry* – 2018. – V. 91 – № 1 – P.12–28.

240. Rajabbeigi N. Oxygen sensor with solid-state $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ reference / Rajabbeigi N., Elyassi B., Khodadadi A.A., Mohajerzadeh S., Mortazavi Y., Sahimi M. // *Sensors and Actuators B: Chemical* – 2005. – V. 108 – № 1–2 – P.341–345.

241. Wang Z. The sol-gel template synthesis of porous TiO_2 for a high performance humidity sensor / Wang Z., Shi L., Wu F., Yuan S., Zhao Y., Zhang M. // *Nanotechnology* – 2011. – V. 22 – № 27.

242. Muthukrishnan K. Highly selective acetaldehyde sensor using sol-gel dip coated nano crystalline TiO_2 thin film / Muthukrishnan K., Vanaraja M., Boomadevi S., Karn R.K., Rayappan J.B.B., Singh V., Pandiyan K. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* – 2015. – P.5135–5139.

243. Hu Y. A new form of nanosized SrTiO_3 material for near-human-body temperature oxygen sensing applications / Hu Y., Tan O.K., Pan J.S., Yao X. // *Journal of Physical Chemistry B* – 2004. – V. 108 – № 30 – P.11214–11218.

244. Arun Raja L. Effect of EDTA on cadmium sulfide thin films for oxygen gas sensor applications / Arun Raja L., Thirumoorthy P., Karthik A., Subramanian R., Rajendran V. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2017. – V. 706 – P.470–477.