

УДК 541.183

М. И. ИВАНОВСКАЯ,
Е. А. ОВОДОК

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ ПАРАМАГНЕТИЗМА В SnO₂

*НИИ физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Методом ЭПР исследована природа парамагнетизма в SnO₂, связанного с появлением сигнала $g = 1,8-1,9$. Изучены поликристаллические образцы SnO₂, синтезированные золь-гель методом и термическим разложением прекурсоров, содержащих атомы олова с различными степенями окисления Sn⁴⁺, Sn⁴⁺ + Sn²⁺, Sn²⁺. Проанализированы параметры ЭПР-спектров после термообработки на воздухе, в O₂, H₂ и вакууме. Наблюдаемые параметры спектров SnO₂ (g -тензор, константа сверхтонкого расщепления a_{Sn} от взаимодействия неспаренного электрона с магнитными моментами ядер ^{117,119}Sn) не позволяют отнести парамагнитный центр с $g = 1,8-1,9$ к центрам Sn³⁺. На основании экспериментальных данных предложена структура парамагнитного центра в SnO₂ в виде комплекса кислородных вакансий в плоскости (101) на границе SnO₂(101)/SnO(001).

In tin (IV) oxide, nature of the paramagnetism responsible for the appearance of the EPR signal at $g = 1,8-1,9$ was studied. Polycrystalline SnO₂ samples were obtained by sol-gel method and by thermal decomposition of precursors containing tin atoms in different oxidation states. Parameters of the EPR spectra recorded after heat treatment of the samples in air, O₂, H₂ and under vacuum were analyzed. The observed parameters of the EPR spectra (g -factor, constant of hyperfine splitting a_{Sn} due to interaction with ^{117,119}Sn nuclei) does not allow to assign the paramagnetic center with $g = 1,8-1,9$ to Sn³⁺ center. The structure of the paramagnetic center was proposed. The center was revealed to be a complex of oxygen vacancies at (101) plane of rutile-like SnO₂ lattice on SnO₂(101)/SnO(001) interface.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, диоксид олова, парамагнитные центры с $g = 1,8-1,9$, Sn³⁺, однозарядные кислородные вакансии.

Keywords: electron paramagnetic resonance, tin dioxide, paramagnetic centers with $g = 1,8-1,9$, Sn³⁺, singly charged oxygen vacancies.

Фундаментальные исследования электронной и химической структуры таких полупроводниковых оксидов, как SnO₂ и TiO₂, вызывают постоянный интерес в связи с необходимостью модернизации технологических решений в области производства катализаторов, сенсоров, изделий оптоэлектроники и спинтроники [1]. Свойства этих оксидов существенно зависят от природы и концентрации дефектов в них, многие из которых являются парамагнитны-

ми. Известно, что в монокристаллах и наноразмерных частицах SnO_2 в зависимости от предыстории образцов возможно появление парамагнитных центров (ПЦ) разной природы: анион-радикальных форм кислорода, дырочных (акцепторных) центров O^- и электронных (донорных) центров. Ранее наибольшее внимание было обращено на изучение парамагнитных форм кислорода, так как они во многом определяют адсорбционно-каталитические и электропроводящие свойства оксидов. Во многих таких исследованиях SnO_2 методом ЭПР наблюдали и сигнал центров донорного типа (D) с параметром $g \ll g_e$ ($g \approx 1,8-1,9$). На основании корреляции между интенсивностью сигнала и концентрацией носителей в SnO_2 одни исследователи появление сигнала D объясняют резонансом электронов проводимости [2]. Другие, наоборот, отрицают принадлежность сигнала электронам проводимости и объясняют его регистрацию резонансом электронов, захваченных глубокими ловушками в виде поверхностных кислородных вакансий (V_o^\cdot) [3, 4], или ионов Sn^{3+} [3, 5]. Весьма противоречивыми являются не только предположения о природе сигнала D , но и экспериментальные данные об условиях его регистрации и свойствах. В табл. 1 приведены параметры сигнала D и сигналов центров Sn^{3+} в разных матрицах, описанные в литературе.

Таблица 1

Литературные данные о параметрах и условиях регистрации ПЦ V_o^- и Sn^{3+} в SnO_2 и различных матрицах

Образец	T , К	g -тензор	Природа ПЦ*	Лит-ра
Монокристалл SnO_2 , восстановлен в вакууме	1,8–10	$g_{\text{II}} 1,905, g_{\perp} 1,876$	V_o^\cdot или Sn^{3+}	[3]
Пленка SnO_2 , 10 нм	298–423	1,880	Электрон проводимости	[2]
Порошок SnO_2 , восстановлен в вакууме	77, 298	1,90 $g_1 1,982, g_2 1,893,$ $g_3 1,905$	V_o^\cdot поверх	[4]
Порошок SnO_2 , адсорб- ция $\text{CO}, \text{H}_2\text{O}$	77, 298	1,89	V_o^\cdot поверх	[6, 7]
Порошок SnO_2 , 5–10 нм, гидротермальный синтез	77	2,0017 $g_{\text{II}} 1,9994, g_{\perp} 2,0028$	V_o^\cdot поверх V_o^\cdot объем	[8]
SnO_2 , 4–5 нм, гидролиз $\text{Sn}(\text{OBu})_4$, 300 °С	77	2,002	V_o^\cdot	[9]
Монокристалл SnO_2 , Sb, 0,5 %	298	1,873	$(\text{Sn}^{4+} V_o^\cdot)$	[10]
Порошок SnO_2 , Sb, 3 % 1 % 0,03 %	77–473	1,95 1,92 1,886	$(\text{Sn}^{4+} V_o^\cdot \text{Sb}^{3+})$	[11]
$\text{SnO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ 0,25–7,5 %	77	1,994	V_o^\cdot	[12]

Окончание табл. 1

Образец	T, К	g-тензор	Природа ПЦ*	Лит-ра
SnO ₂ -Pt, Ru, нагрев. СО	298	1,89	V _o [•] или Sn ³⁺	[13–15]
SnO ₂ , золь-гель синтез, γ-облучение	77, 298	1,89 1,94; 1,928; 1,91; 1,89	(Sn ³⁺ – V _o ^{••})	[16]
SnO ₂ , адсорбция СО	77, 298	1,88–1,89	Sn ³⁺	[17]
SnO ₂ , УФ-облучение.	77	1,89	Sn ³⁺	[18]
SnO ₂ , (3 нм), восстановлен в вакууме		1,900	Sn ³⁺	[5, 19]
Монокристалл ZnO, Sn, γ-облучение	14, 26	g 1,9877, g _⊥ 1,9868	Sn ³⁺	[20]
Монокристаллы KCl, Sn, NaCl, Sn, γ-облучение	77–160	2,013 2,011 2,00	Sn ³⁺ – 2 V _к ['] Sn ³⁺ – 2 V _к ['] Sn ³⁺ – V _к ['] (110)	[21– 23]
	77	g 1,9, g _⊥ 1,7	Sn ⁺	[24, 25]
Стекло (Li ₂ O·SiO ₂) Sn, γ-облучение	77	1,989	Sn ³⁺ – V _к [']	[26]
Стекло (Li ₂ O·B ₂ O ₃) Sn, γ-облучение	77	1,995	Sn ³⁺ – V _к [']	[26]

*V_o^{••} – кислородная вакансия; V_o[•] – кислородная вакансия с одним электроном; V_к['] – катионная вакансия щелочного металла.

Параметры $g \ll g_e$ сигнала не соответствуют теоретическим расчетам для кислородной вакансии с захваченным электроном [27, 28], а также экспериментальным данным для поверхностных кислородных вакансий V_o[•] [8, 9] и ионов Sn³⁺ [20]. Природа глубоких ловушек захвата резонирующих электронов остается неустановленной. Отсутствие сверхтонкой структуры (СТС) от изотопов олова в наблюдаемых спектрах ЭПР также затрудняет интерпретацию природы сигнала **D** [3–5].

Данное исследование направлено на изучение природы парамагнитных дефектов в SnO₂, которые дают сигналы ЭПР при $g \approx 1,8–1,9$. Цель работы: выяснить условия, при которых в спектрах ЭПР SnO₂ эти сигналы регистрируются, какие параметры и форму они при этом имеют. Ожидали, что анализ экспериментальных результатов на образцах с разной предысторией в сочетании с литературными данными позволит установить природу ПЦ с $g \ll g_e$ или сделать обоснованный выбор в пользу одного из существующих представлений о его природе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучали образцы диоксида олова, полученные в разных условиях синтеза и термообработки. Использовали две методики получения SnO₂.

1. Золь-гель метод, который включает стадии: гидролиз соли олова аммиаком, перевод осадка в коллоидное состояние обработкой ультразвуком (22 кГц

5–10 мин), введением химических пептизаторов, прогрев при разных температурах для кристаллизации оксида [29]. В качестве прекурсоров использовали соли SnCl_4 и SnSO_4 со степенью окисления олова +4 и +2. Получали образцы без и с добавлением химических пептизаторов – олеата аммония (ОА), поливиниловый спирт (ПВС), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HNO_3 и каталитически активных примесей (Pd^{2+}), повышающих эффективность окисления адсорбированных газов. Раствор PdCl_2 вводили в золь в количестве 0,5 % Pd относительно SnO_2 . Условия синтеза были разработаны и оптимизированы для получения газочувствительных материалов на основе SnO_2 [30]. Термообработку проводили в окислительных и восстановительных средах (воздух, O_2 , вакуум, H_2). Вакуумирование образцов проводили в ампулах, воздух из которых откачивали при нагревании 450°C в течение 2 ч до давления $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Затем образцы прогревали в вакуумированных ампулах ($800, 900^\circ\text{C}$) и на воздухе ($700, 800^\circ\text{C}$). После каждой стадии обработки записывали спектры ЭПР. Образцы прогревали в токе H_2 при комнатной температуре, 200 и 450°C . Облучение источником ^{60}Co (~ 92 кГр) проводили в кварцевых ампулах. После облучения образец переносили в другие необлученные ампулы, чтобы исключить в спектре сигналы от облученного стекла.

2. Термическое разложение SnSO_4 . При этом использовали два режима нагрева: быстрый подъем температуры 10 град/мин до $600\text{--}700^\circ\text{C}$, выдерживание при этой температуре 1 ч; поэтапный подъем температуры на 100 град, выдерживание при каждой температуре ($100, 200, 300, 400, 500, 600^\circ\text{C}$) 10 мин и при конечной температуре ($650, 700^\circ\text{C}$) 1 ч. Прогрев при 650°C обеспечивает полное удаление SO_x -групп с поверхности SnO_2 . Их удаление контролировали методом ИК-спектроскопии по наиболее интенсивным полосам поглощения $\nu_3(\text{S-O})$ и $\nu_1(\text{S-O})$ в группе SO_3^{2-} (980 и 1040 cm^{-1} соответственно) [31].

Применяя разные методики синтеза и термообработки, мы ожидали получить образцы SnO_2 , существенно различающиеся концентрацией, природой и структурой дефектов. При синтезе SnO_2 из SnCl_4 ожидали частичного восстановления Sn(IV), а из SnSO_4 – неполного окисления Sn(II). Условия синтеза благоприятствуют образованию нестехиометрического SnO_{2-x} , в котором некоторые дефекты обладают парамагнетизмом и могут быть выявлены методом ЭПР.

Спектры ЭПР записывали при 77 и 298 К на спектрометре *Varian* в X-диапазоне на частоте $9,35$ ГГц при модуляции поля 25 кГц, амплитуде модуляции $1\text{--}4$ Гс, мощности СВЧ 5 мВт (77 К) и 15 мВт (298 К). Изучали насыщение интенсивности сигнала, увеличивая мощность до 100 мВт. Чувствительность при указанных условиях записи спектров в цилиндрических кварцевых ампулах от порошка массой $0,05\text{--}0,1$ г составляет 10^{13} спин/г. При 100 кГц модуляции интенсивность сигнала значительно меньше, чем при 25 кГц. Параметры g -тензора и концентрацию центров определяли относительно эталонов: линий СТС Mn^{2+} в MgO и сигнала дифенил-пикрилгидразила (ДФПГ, $g = 2,0036$). Из спектров ЭПР определяли также ширину линий ΔB (мТл) и константы сверхтонкого расщепления (a) и взаимодействия (A).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурная характеристика образцов. Фазовый состав и размер частиц образцов, спектры ЭПР которых анализируются, указаны в табл. 2. Продуктом гидролиза SnCl₄ является высокодисперсный осадок, который после воздействия ультразвука переводили в коллоидное состояние, а затем в гель. После сушки при 50 °С частицы в ксерогеле гидроксида олова(IV) имеют размер около 2 нм и состоят из ядра SnO₂ с оболочкой из SnO_{2-x}(OH)_{2x}. Ранее было показано, что метод получения SnO₂ через образование коллоидных растворов обеспечивает получение нестехиометрических оксидов металлов в наноразмерном состоянии с дефектами, обусловленными кислородными вакансиями V_O [32]. Гидроксиды многовалентных металлов – это неорганические полимеры со значительными локальными нарушениями структуры. Установлена важная роль воды и гидроксильных групп при формировании нестехиометрической структуры оксидной фазы из аморфных гидроксидов металлов. Показано, что появление нестехиометрии в оксиде обусловлено механизмом дегидратации поверхностных слоев [33]. Наиболее интенсивное удаление гидроксильных групп в SnO_{2-x}(OH)_{2x} и укрупнение частиц происходит после прогрева свыше 400 °С. Так, размер частиц SnO₂ увеличивается примерно в два раза после прогрева при 500 °С. Наиболее значительный рост кристаллитов (в 3–5 раз) происходит при повышении температуры прогрева до 800 °С.

Таблица 2

Условия синтеза, фазовый состав, размер частиц и параметры спектров ЭПР различных образцов диоксида олова. Запись спектров при 77 К

Условия синтеза образцов	Фаза, d _{ОКР} , нм	g-тензор	ΔB, мТл	C, спин/г	Наличие других ПЦ
Синтез SnO ₂ гидролизом SnCl ₄ , прогрев на воздухе 800 °С, 2 ч					
SnO ₂ , ОА	SnO ₂ , 150	1,889 1,894 (298K)	2,8 4,2	1,3 · 10 ¹⁷	*Кислородные центры – 2
№ 1, SnO ₂ , ОА, 1100 °С, 2 ч, воздух	SnO ₂ , > 150	1,889	3,6	1 · 10 ¹⁶	Нет
SnO ₂ , ОА + Pd ²⁺	SnO ₂ , 120; SnO; Pd	g 1,928 g _⊥ 1,887	3,8 4,7 _⊥	2 · 10 ¹⁷	Pd ⁺ , кислородные центры – 2
№ 3, 1100 °С, 2 ч, воздух	SnO ₂ > 150; Pd	1,889	5,2	1,4 · 10 ¹⁷	Нет
№ 3, вакуумирован при 1,33 · 10 ⁻² Па, 450 °С, 2 ч	SnO ₂ > 150; Pd	1,887	4,2	3 · 10 ¹⁷	Pd ⁺ , кислородные центры – 2

Окончание табл. 2

Условия синтеза образцов	Фаза, $d_{\text{ОКР}}$, нм	g -тензор	ΔB , мГл	C , спин/г	Наличие других ПЦ
SnO ₂ , без добавок	SnO ₂ , 50	g_{\parallel} 1,925 g_{\perp} 1,889	4,0	$2 \cdot 10^{14}$	Кислородные центры – 2
№ 6, 900 °С, 0,5 ч	SnO ₂ , 60	g_{\parallel} 1,922 g_{\perp} 1,887	2,6	$4 \cdot 10^{13}$	Кислородный центр – 1
SnO ₂ + Pd ²⁺	SnO ₂ , 13; Pd	g_{\parallel} 1,928 g_{\perp} 1,889	1,2 _∥ 0,7 _⊥	$2 \cdot 10^{13}$	Pd ⁺ , кислородные центры – 2
SnO ₂ , NH ₃ · H ₂ O	SnO ₂ , 35	g_{\parallel} 1,925 g_{\perp} 1,886	4,5	$3 \cdot 10^{16}$	Кислородные центры – 2
SnO ₂ , HNO ₃	SnO ₂ , 30	1,886	4,0	$5 \cdot 10^{16}$	Кислородные центры, дырочный центр O ⁻
Синтез SnO ₂ гидролизом SnSO ₄ , прогрев на воздухе 650 °С, 1 ч					
SnO ₂ , без добавок	SnO ₂ , 21; SnO	1,876	5,0	$4 \cdot 10^{16}$	**
SnO ₂ , NH ₃ · H ₂ O	SnO ₂ , 30	1,876	5,0	$3 \cdot 10^{16}$	**
Синтез SnO ₂ разложением на воздухе SnSO ₄ , быстрый и поэтапный нагрев до 650 °С					
SnO ₂ , одноэтапный нагрев	SnO ₂ , 24	1,876	1,75	$2,2 \cdot 10^{17}$	**
SnO ₂ , многоэтапный нагрев	SnO ₂ , 30	Нет сигналов			Нет

*Указано число триплетных кислородных сигналов с $g_1 > g_e$, $g_2 = g_e$, $g_3 < g_e$.**Сигнал аксиальной формы $g_{\perp} = 2,0032$, $g_{\parallel} = 2,0017$ (радикал O⁻ или V_O[•] (F⁺-центр). Дырочный центр O⁻: $g_{\perp} = 2,07 \pm 0,01$, $g_{\parallel} = 2,003$. Центры Pd⁺: $g_1 = 2,19$, $g_2 = 2,103$, $g_3 = 2,078$.

Химические вещества, использованные как пептизаторы осадков, были выбраны ранее как эффективные стабилизаторы коллоидного состояния гидроксида олова, что необходимо для получения тонких пленок и спеченных керамических слоев сенсоров. Было установлено их влияние и на структуру оксида [34]. Азотная кислота и аммиак влияют на pH золя, химический состав и строение мицелл, а следовательно, на структуру конечного продукта, содержание в нем гидроксильных групп и структурных дефектов. Окисление ам-

миака при нагревании способствует удалению кислорода и образованию кислородных вакансий. При деструкции нитратов, как правило, образуется O⁻, в спектрах ЭПР диоксида олова их сигнал регистрируется при наличии ловушек [34]. В продукте термической деструкции ОА и ПВС содержатся °C-радикалы ($6,5 \cdot 10^{16} \text{ г}^{-1}$), при окислении которых происходит восстановление диоксида олова [16]. Можно отметить, что введение палладия приводит к появлению фазы SnO и снижению размеров частиц диоксида олова, которое примерно в 2 раза больше в случае образцов, не содержащих добавки. Отличительная особенность образца SnO₂ + ОА состоит в наличии частиц игольчатой формы с преимущественным ростом в направлении оси *c*.

Продукт гидролиза SnSO₄ после сушки при 50 °C по данным рентгенофазового анализа (РФА) имеет структуру 4SnO · 2Sn(OH)₂ (JCPDS 46-1486, *a* = 7,926 Å; *c* = 9,102 Å) с небольшой примесью SnO₂. При его нагреве происходит дегидратация и окисление Sn(II) → Sn(IV). Согласно справочным данным, переход SnO → SnO₂ происходит при > 550 °C. В смеси SnO + SnO₂ наряду с окислением (1) возможны реакции диспропорционирования (2) и окисления олова (3), (4). Соответствующие реакции представлены:



Диаграмма состояния Sn–O в [35] указывает на существование промежуточных фаз (Sn₂O₃, Sn₃O₄) при переходе SnO → SnO₂. В исследованных нами образцах после прогрева на воздухе до 600 °C ксерогеля гидроксида олова(II) наряду с SnO₂ методом РФА регистрируется примесь фазы SnO. Ее окисление происходит после прогрева при 700 °C на воздухе или 600–650 °C в O₂. Размер частиц SnO₂ составляет около 20 нм (образец без добавок) и 30 нм (образец с добавлением аммиака или азотной кислоты).

При нагревании SnSO₄ до 650–700 °C образуется высокодисперсный порошок SnO₂ (*d*_{ОКР} = 24 нм) без примеси фазы SnO. Согласно справочным данным, термическое разложение SnSO₄ → SnO + SO₃ происходит при 360 °C. При дальнейшем повышении температуры происходит окисление SnO. Отсутствие воды и гидроксильных групп при этом способствует более эффективному окислению олова(II) и образованию SnO₂, чем при нагревании 4SnO · 2Sn(OH)₂.

Параметры элементарной ячейки SnO₂ в синтезированных образцах (см. табл. 2) соответствуют справочным данным для тетрагональной структуры рутила [41-1445] *a* = 4,737 ± 0,002 Å, *c* = 3,187 ± 0,002 Å.

Наблюдается различие в цветности образцов SnO₂, синтезированных в разных условиях. Как известно, кристаллы диоксида олова бесцветны. Все порошки, полученные прогревом на воздухе, окрашены. На цвет образцов SnO₂ могут оказывать влияние размеры частиц и состояние их поверхности, химическая природа структурных дефектов, наличие примесей, в том числе и SnO, тетрагональная модификация которого имеет черную окраску.

Образцы SnO_2 , полученные гидролизом SnCl_4 и термическим разложением SnSO_4 , имеют светло-желтую окраску, а полученные гидролизом SnSO_4 – серую с бежевым или коричневым оттенком. Желтую окраску SnO_2 некоторые исследователи связывают с электронным переходом $\text{Sn(II)} \rightarrow \text{Sn(IV)}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 380 \text{ нм}$) [19, 36]. Серый цвет образцов может быть обусловлен наличием SnO и нестехиометрии в SnO_2 . Кислородным вакансиям приписывают поглощение в области 600 нм.

Порошок SnO_2 белого цвета получен только при прогреве в потоке O_2 (600–800 °С), при этом обнаружено, что белый цвет имеет внутренняя часть нагреваемого порошка, поверхностный слой – серый. Обе части порошка, по данным РФА, состоят из SnO_2 , но различаются размерами и морфологией кристаллов: в белом порошке преобладают более крупные кристаллиты ($d_{\text{ОКР}} = 40 \text{ нм}$) с четкой огранкой, в сером – мелкие округлой формы частицы с $d_{\text{ОКР}} = 28 \text{ нм}$.

Следует отметить высокую стабильность серой окраски образцов SnO_2 , полученных путем гидролиза SnSO_4 . Серый поверхностный слой порошка сохраняется после прогрева в течение 3 ч в токе кислорода при 800 °С. Это свидетельствует о высокой стабильности структур с серой окраской на поверхности диоксида олова, что позволяет предполагать, что серый цвет образцов SnO_2 вызван наличием структурных дефектов (возможно, в виде Sn^{2+} или кластеров SnO) в SnO_2 , а не примесей самостоятельных фаз (SnO , Sn), так как известно, что индивидуальные фазы SnO и Sn являются нестабильными в жестких условиях окисления.

ЭПР-спектроскопия. Параметры сигналов, которые можно отнести к центру D , и их интенсивность для некоторых исследованных образцов SnO_2 указаны в табл. 2–4. Фрагменты спектров ЭПР-образцов после термообработки на воздухе, в водороде и вакууме представлены на рис. 1–8. Другие сигналы, наблюдаемые в спектрах ЭПР, на рисунках не отражены и не анализируются. Приводятся данные для спектров, записанных при 77 К, за исключением нескольких спектров, записанных при 298 К (см. рис. 2, кривая I' ; рис. 3 и 5).

Таблица 3

Влияние редокс-термообработок SnO_2 на параметры сигнала ЭПР при 77 К

Условия воздействия	g_{\parallel}	g_{\perp}	a_{\parallel} , мТл	a_{\perp} , мТл
800 °С, 2 ч, воздух	1,925	1,890ш	2,0; 4,8	3,0; 6,8
450 °С, 2 ч, вакуумирование до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па	1,928	1,889	4,6; 6,0; 9,6; 12,4; 1,6	3,0; 6,0; 13,2; 19,2; 24,2
800 °С, 1 ч, вакуум $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па	1,911	1,889	2,0; 4,4	5,2; 1,2
900 °С, 0,5 ч, вакуум $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па	1,920сл	1,878	4,8	4,2; 8,0
800 °С, 2 ч, воздух (реокисление)	1,925	1,889	2,8; 4,4	2,8; 6,8
700 °С, 1 ч, воздух	1,924	1,889	2,0; 4,8	3,4; 6,0
200 °С, 0,5 ч, H_2	1,925	1,889	1,9; 4,6	1,9; 6,0

Окончание табл. 3

Условия воздействия	g_{\parallel}	g_{\perp}	a_{\parallel} , мТл	a_{\perp} , мТл
700 °С, 1 ч, воздух (реокисление)	1,924	1,889	3,0; 4,6; 7,0	2,8; 5,6; 12,0; 16,0; 20,4
γ -облучение ^{60}Co		1,914		4,2; 8,4; 12,2; 15,2; 24,0

Таблица 4

Влияние палладия на параметры спектров ЭПР диоксида олова

Образец	T , К	g_{\parallel}	g_{\perp}	a_{\parallel} , мТл	a_{\perp} , мТл
$\text{SnO}_2 + \text{Pd}$, 800 °С, 2 ч, воздух	77	1,928	1,893	4,6; 6,0; 9,6; 12,4; 16,0	2,6; 7,0; 10,8
$\text{SnO}_2 + \text{OA} + \text{Pd}$, 800 °С, 2 ч, воздух	77 298	1,928 1,922	1,889 1,887	1,8; 4,6; 7,1	4,4; 7,2; 10,4; 15,6; 21,4 2,9; 5,2; 6,5; 12,3; 15,3

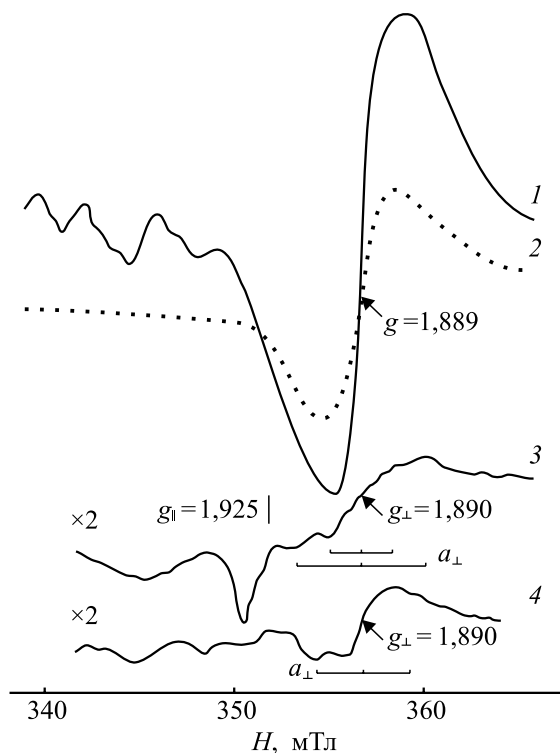


Рис. 1. Спектры ЭПР-образцов $\text{SnO}_2 + \text{OA}$ (1, 2) и SnO_2 (3, 4), полученных из SnCl_4 , при разных условиях термообработки на воздухе:
1 – $\text{SnO}_2 + \text{OA}$, 800 °С, 2 ч; 2 – $\text{SnO}_2 + \text{OA}$, 1100 °С, 2 ч; 3 – SnO_2 , 800 °С, 2 ч; 4 – SnO_2 , 900 °С, 0,5 ч. Запись спектров при 77 К

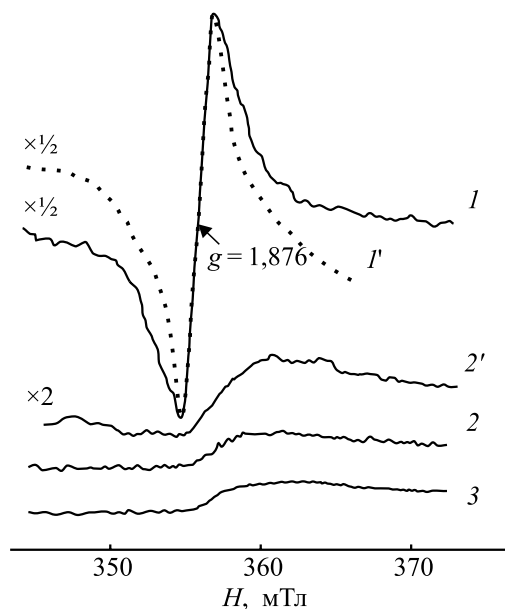


Рис. 2. Спектры ЭПР-образцов SnO_2 , полученных из SnSO_4 : 1, 1' – термическое разложение SnSO_4 при 650°C на воздухе; 2 – гидролиз SnSO_4 и прогрев на воздухе при 650°C ; 3 – как 2, но добавлен для пептизации осадка $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Запись спектров 1–3 при 77 К и мощности СВЧ 5 мВт, спектра 1' при 298 К и мощности 36 мВт

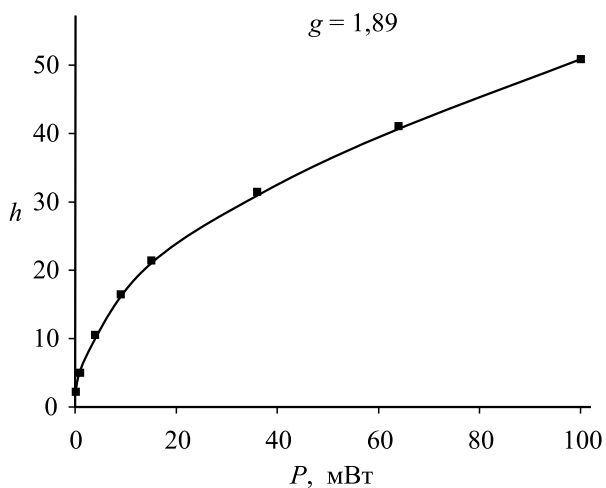


Рис. 3. Зависимость интенсивности сигнала 1' (см. рис. 2) от мощности СВЧ при 298 К записи спектра

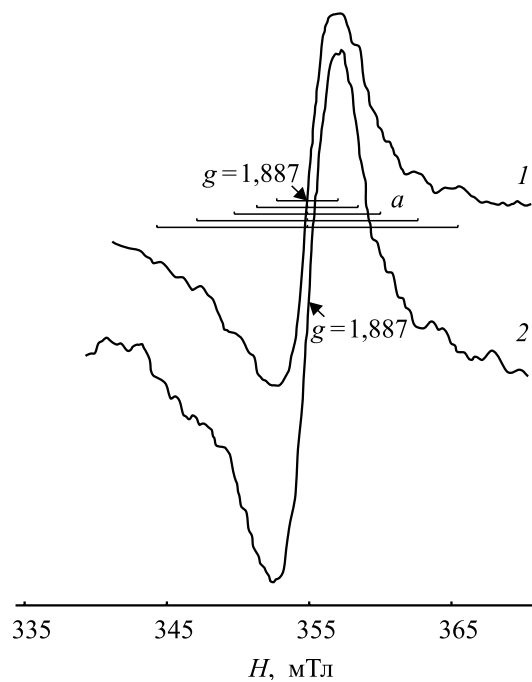


Рис. 4. Спектры ЭПР-образцов $\text{SnO}_2 + \text{OA} + \text{Pd}$ после термообработки: 1 – 800°C , 2 ч, воздух; 2 – 800°C , 2 ч, воздух, вакуумирование при 450°C , 2 ч до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Запись спектров 77 К

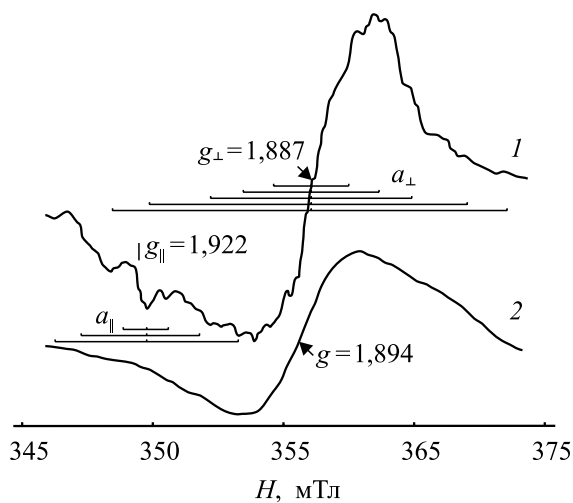


Рис. 5. Спектры ЭПР, записанные при 298 К: 1 – $\text{SnO}_2 + \text{OA} + \text{Pd}$ (образец 1, рис. 4); 2 – $\text{SnO}_2 + \text{OA}$ (образец 1, рис. 1)

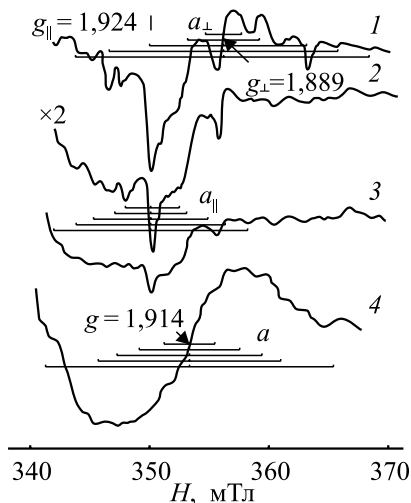


Рис. 6. Спектры ЭПР-образцов:
 1 – SnO_2 , 800 °С, 2 ч, воздух (образец 3, рис. 1) + вакуумирование при 450 °С, 2 ч до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па;
 2, 3 – $\text{SnO}_2 + \text{Pd}$ – 800 °С, 2 ч, воздух;
 4 – SnO_2 , 800 °С, 2 ч (образец 3, рис. 1) + γ -облучение ^{60}Co (около 92 кГр). Запись спектров при 77 К

Полученные результаты позволили выявить следующие зависимости:

1. Наблюдаемые сигналы $g \ll g_e$ ($g \approx 1,8-1,9$) в спектрах ЭПР относятся к центрам, которые являются биографическими дефектами в SnO_2 . Сигналы появляются в спектрах при термическом разложении на воздухе $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $4\text{SnO} \cdot 2\text{Sn}(\text{OH})_2$ и SnSO_4 . В спектрах образцов SnO_2 , полученных гидролизом SnCl_4 и термическим разложением $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, сигналы появляются после прокаливания на воздухе при 700 °С, достигают максимума после 800 °С. В случае синтеза из SnSO_4 сигнал появляется при 500 °С, достигая максимума интенсивности при 600 °С. Повышение интенсивности сигнала вызывает наличие в прекурсорах – золях $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $4\text{SnO} \cdot 2\text{Sn}(\text{OH})_2$ различных добавок, используемых для стабилизации коллоидного состояния. Их термическая деструкция и окисление создают недостаток кислорода в структуре SnO_2 . Максимум интенсивности сигналов достигается после прогрева при высокой температуре после полного удаления продуктов термоллиза (ОН-групп и С- и S-содержащих добавок), после которого происходит интенсивный рост кристаллов SnO_2 в результате спекания мелких частиц SnO_2 . Рост кристаллов происходит в неравновесных условиях и при недостатке кислорода, что может способствовать нестехиометрии диоксида олова (SnO_{2-x} , $0 < x < 1$) и формированию метастабильных фаз типа $\text{Sn}_{2n}\text{O}_{2n+1}$.

2. Интенсивность и форма линии сигнала зависят от условий синтеза образцов. В случае синтеза из SnCl_4 введение стабилизирующих золь-добавок

повышает интенсивность сигнала. Наибольшую интенсивность сигнал имеет при добавлении углеродсодержащих веществ – ОА и ПВС, меньше повышается интенсивность сигнала при введении аммиака и азотной кислоты. При невысокой интенсивности сигнал, как правило, имеет аксиальную форму с $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ($g_{\parallel} = 1,922\text{--}1,928$, $g_{\perp} = 1,876\text{--}1,889$) и линии СТС от ядер олова (см. рис. 1, кривая 3). При большой интенсивности сигнал имеет преимущественно изотропную форму с $g = 1,887\text{--}1,889$, линии СТС при этом отсутствуют (см. рис. 1, кривая 1).

Отсутствие тонкой структуры спектра в этом случае может быть обусловлено ее неразрешенностью на фоне широкого интенсивного сигнала. Полная ширина сигнала при большой его интенсивности охватывает всю область магнитного поля ($\approx 16\text{--}20$ мТл), где проявляются линии СТС. При высокой концентрации центров СТС не различается. Уширение отдельных сигналов можно рассматривать как суперпозицию большого числа индивидуальных компонент, каждая из которых сдвинута относительно других. Огибающая линия имеет преимущественно гауссову форму. Введение Pd и γ -облучение вызывают появление слабо разрешенной СТС у изотропной формы сигналов (см. рис. 4, кривая 1). После прогрева при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ СТС в спектрах образцов отсутствует, сигналы при этом имеют большую ширину (см. рис. 1, кривые 2 и 4).

3. Эффективные пептизаторы ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HNO_3) осадков $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ не обеспечивают перевода осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$, который образуется при гидролизе SnSO_4 , в золь и почти не влияют на интенсивность сигнала в спектре ЭПР. Сигнал в спектре SnO_2 , полученном прогревом $\text{Sn}(\text{OH})_2$, имеет широкую изотропную линию без СТС (см. рис. 2, кривые 2 и 3). Максимальной интенсивности он достигает после прогрева при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом в образце в качестве примеси присутствует SnO . Сигнал исчезает в спектре после прогрева при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4. Сигнал $g_{\text{cp}} = 1,876$ имеет высокую интенсивность в диоксиде олова, полученном при разложении сульфата $\text{Sn}(\text{II})$ в условиях быстрого подъема температуры, но отсутствует при поэтапном подъеме температуры с шагом 100 от 100 до $600\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сигнал отсутствует и при нагревании образца в кислороде. Максимум интенсивности он имеет после прогрева при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сигнал имеет несколько иную форму и меньшую ширину, чем в образцах, полученных путем гидролиза. Линия сигнала ближе к лоренцевой форме, чем к гауссовой, характерной для сигнала в образцах из SnCl_4 . При повышении температуры от 77 К до комнатной линии СТС полностью исчезают и сигнал сужается (см. рис. 2, кривые 1 и 1'). Такое явление наблюдается, если электрон-фононное взаимодействие в решетке преобладает над сверхтонким взаимодействием.

5. Сигналы $g \approx 1,8\text{--}1,9$ регистрируются как при 77 К, так и при 298 К записи спектров ЭПР, интенсивность сигналов выше при 77 К. Такое поведение сигналов в наших образцах отличает их от сигнала **D** в [2], интенсивность которого увеличивалась с повышением температуры записи спектров. Концен-

трация центров в зависимости от исследуемого образца изменяется в широком интервале – от 10^{13} спин/г до $3 \cdot 10^{17}$ спин/г ($2,1 \cdot 10^{18}$ спин/см³). Этот фактор также не соответствует утверждению, отмеченному в [4], что сигнал не регистрируется при концентрации менее 10^{16} спин/см³ (что соответствует концентрации $1,43 \cdot 10^{15}$ спин/г).

6. Интенсивность сигнала растет с увеличением мощности СВЧ и не достигает насыщения при мощности до 100 мВт и 298 К, хотя рост интенсивности замедляется при мощности свыше 15 мВт (см. рис. 3). Если насыщение интенсивности сигнала при увеличении мощности СВЧ не достигается, то время спин-решеточной релаксации T_1 невелико и эффективно происходит релаксация спиновых состояний в исследованных образцах.

7. Подтверждается взаимосвязь интенсивностей сигналов $g \approx 1,8-1,9$ и кислородных радикалов в спектрах тех образцов, в которых эти сигналы регистрируются. Обнаруживается обратная зависимость между интенсивностью триплетных сигналов радикальных форм кислорода и сигнала $g \approx 1,8-1,9$, что отмечается и в других работах [16–19]. После высокотемпературного прогрева на воздухе (900–1100 °С) $\text{SnO}_2 + \text{OA}$ и $\text{SnO}_2 + \text{OA} + \text{Pd}$ кислородные сигналы в спектрах отсутствуют, сигнал $g = 1,89$ при этом сохраняется, хотя уменьшается его интенсивность и отсутствует СТС (см. рис. 1, кривые 2 и 4). ЭПР-сигнал $g \approx 1,8-1,9$ отсутствует в образцах, прогретых в кислороде (600–800 °С).

8. При γ -облучении SnO_2 появляется очень широкий сигнал с $g_{\text{cp}} = 1,914$ со слабым проявлением линий СТС (см. рис. 6, кривая 4). Известно, что облучение вызывает образование структурных дефектов. В стеклах и монокристаллах хлоридов щелочных металлов, легированных Sn(IV) , после облучения появляются центры Sn^{3+} и Sn^{1+} , которые стабилизируются катионными вакансиями (V_K) матрицы [20–25]. Облучение SnO_2 может вызывать увеличение концентрации кислородных вакансий, на это может указывать большая ширина сигнала (~ 10 мТл) с плохо разрешенной СТС.

9. Введение палладия повышает интенсивность сигнала и способствует появлению компоненты g_{II} в интенсивном спектре $\text{SnO}_2 + \text{OA} + \text{Pd}$ и лучшему разрешению линий СТС (см. рис. 4, 5). Линии СТС и аксиальная форма сигнала лучше выявляются в случае записи спектров при 298 К. В аксиальном спектре образца $\text{SnO}_2 + \text{Pd}$ увеличивается интенсивность компоненты g_{II} и аксиальная форма сигнала проявляется в значительно большей степени, чем в спектрах образцов SnO_2 и $\text{SnO}_2 + \text{OA} + \text{Pd}$ (см. рис. 6, кривые 2 и 3). В спектрах образцов, содержащих палладий, следует отметить появление интенсивного сигнала Pd^+ . Образование Pd^+ может быть результатом сильного взаимодействия Pd с SnO_2 с переносом заряда $\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ [37]. В $\text{SnO}_2 + \text{OA} + \text{Pd}$ это приводит к возникновению фазы SnO наряду с Pd^+ (см. табл. 2). После прогрева при 1100 °С интенсивность сигнала $g_{\text{iso}} = 1,889$ уменьшается, он становится симметричным по форме, а SnO и Pd^+ при этом не обнаруживаются. Термо-

вакуумирование образца $\text{SnO}_2 + \text{OA} + \text{Pd}$ при 450°C увеличивает интенсивность сигнала $g_{iso} = 1,887$.

Следует заметить, что введение палладия в SnO_2 вызывает изменения формы аксиального сигнала, подобные тем, что и термовакуумирование SnO_2 (без палладия) (см. рис. 6, кривые 1 и 3). Наблюдается лучшее и более полное разрешение СТС обеих компонент – g_{\parallel} и g_{\perp} . Палладий может двояким образом влиять на интенсивность сигнала: изменять концентрацию центров путем взаимодействия с диоксидом олова и (или) улучшать релаксационные характеристики существующих центров, изменяя симметрию окружения. При нагревании $\text{SnO}_2 + \text{Pd}^{2+}$ возможно взаимодействие между компонентами с образованием кластеров Sn–Pd [38].

10. Воздействие водорода при комнатной температуре не оказывает влияния на сигнал $g \approx 1,8-1,9$ в SnO_2 . При нагревании в H_2 (200°C , 0,5 ч) интенсивность сигнала уменьшается (см. рис. 7, кривая 2), при этом появляется сигнал $g = 2,003$, который может быть отнесен к F^+ -центрам. Прогрев в водороде, как правило, приводит к появлению в оксидах металлов F^+ -центров, а не ионов металлов с пониженной степенью окисления [39, 40]. Известно [41], что стабилизируют поверхностные F^+ -центры и способствуют их регистрации в спектрах ЭПР гидроксильные группы, которые образуются на поверхности SnO_2 при воздействии водорода: $2\text{O}^{2-} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{OH}^- + 2e$.

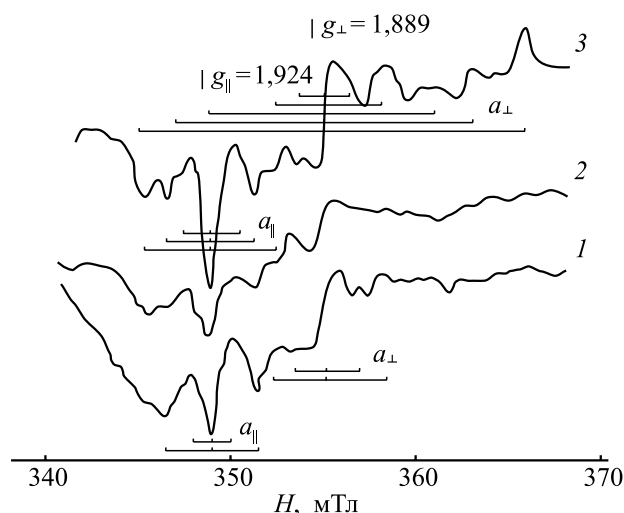


Рис. 7. Спектры ЭПР SnO_2 , полученного гидролизом SnCl_4 , после последовательных термообработок: 1 – 700°C , 1 ч, воздух; 2 – H_2 , 200°C , 0,5 ч, H_2 ; 3 – реокисление 700°C , 1 ч, воздух. Запись спектров при 77 К

Повторное окисление путем нагрева на воздухе увеличивает интенсивность сигнала $g \approx 1,8-1,9$, и в спектре ЭПР более четко (и в большем количестве) регистрируются линии СТС (см. рис. 7, кривая 3). Концентрация F^+ -центров при этом снижается. Прогрев в H_2 при $450^\circ C$ приводит к необратимым изменениям структуры SnO_2 , которые могут быть вызваны фазовыми превращениями. Сигналы ЭПР при этом не регистрируются. По-видимому, нагревание в H_2 при более низкой температуре ($200^\circ C$) может приводить к восстановлению Sn^{4+} до Sn^{2+} и даже до Sn^+ и Sn^0 , но без разрушения кристаллической решетки SnO_2 и фазовых превращений.

11. Термовакuumирование образцов $SnO_2 + OA$ и $SnO_2 + OA + Pd$ приводит к увеличению интенсивности сигналов изотропной формы. В аксиальном сигнале SnO_2 увеличивается интенсивность компоненты g_{\parallel} относительно g_{\perp} и появляются дополнительные линии СТС (см. рис. 6, кривая 1; рис. 8, кривая 2). Прогрев в термовакuumированных ампулах при высокой температуре

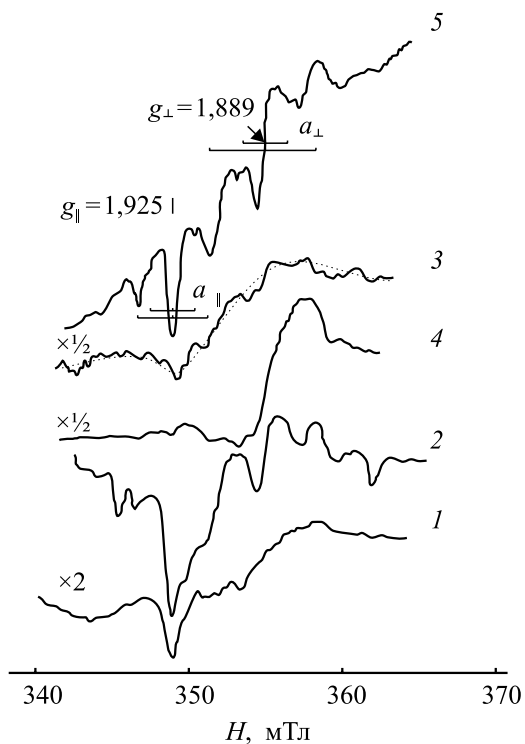


Рис. 8. Спектры ЭПР SnO_2 , полученного гидролизом $SnCl_4$ после последовательных термообработок: 1 – воздух $800^\circ C$, 2 ч; 2 – вакуумирование при $450^\circ C$, 2 ч до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па; 3 – прогрев в вакуумированных ампулах $800^\circ C$, 1 ч; 4 – прогрев в вакуумированных ампулах $900^\circ C$, 0,5 ч; 5 – реокисление на воздухе $800^\circ C$, 2 ч. Запись спектров при 77 К

(800–900 °С) повышает интенсивность сигнала, он приобретает изотропную форму и слабо разрешенную СТС (см. рис. 8, кривые 3 и 4). При термовакуумировании SnO_2 и нагреве в вакууме эффективно происходит удаление кислорода не только с поверхности, но и из кристаллической решетки. Об этом свидетельствуют большие изменения в количестве и интенсивности кислородных сигналов [16]. По данным [51] нагревание в вакууме вызывает реакции диспропорционирования: $4\text{SnO} \rightarrow \text{Sn} + \text{Sn}_3\text{O}_4$ (до 550 °С) и $2\text{SnO} \rightarrow \text{Sn} + \text{SnO}_2$ (свыше 550 °С). Отмечается возможность образования ряда оксидов: Sn_2O_3 , Sn_3O_4 , Sn_5O_6 в зависимости от условий вакуумирования. В наших опытах вакуум не глубокий. Если указанные оксиды олова образуются в наших образцах, то это ведет к повышению интенсивности сигнала и слабому разрешению СТС.

При последующем прогреве на воздухе (реокисление в открытых ампулах) сигнал изменяет свою форму, он опять становится аксиальным с узкими линиями g_{\parallel} и g_{\perp} и четким разрешением линий СТС (два набора линий, рис. 8, кривая 5). По-видимому, происходит окисление всех образовавшихся в вакууме метастабильных форм оксидов и олова, структура приближается к первоначальной, но с более упорядоченным расположением дефектов в решетке SnO_2 .

12. Показано, что прогрев в водороде и вакууме в выбранных условиях вызывает изменения в спектре ЭПР, которые обратимы при последующем прогреве на воздухе. Цикл термообработок «воздух– H_2 –воздух» и «воздух–вакуум–воздух» приводит к появлению сигналов с более узкими компонентами g_{\parallel} и g_{\perp} и хорошо разрешенными линиями СТС в сравнении с первоначальными спектрами. Это означает, что цикл термообработок в окислительных и восстановительных средах приводит к некоторому упорядочению первоначальной структуры в окружении ПЦ, которая формируется при термической дегидратации золя $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Обратимость сигнала в окислительно-восстановительных средах важна для поддержания постоянства адсорбционно-чувствительных и электрофизических свойств материала при его использовании в газовых сенсорах. Ниже показано, что предлагаемая модель ПЦ объясняет поведение спектров ЭПР при редокс-обработке «воздух– H_2 –воздух», «воздух–вакуум–воздух».

Обсуждение. Содержание изотопов олова со спином ядра $J = 1/2$ составляет: ^{117}Sn 7,61 %, ^{119}Sn 8,58 % (в сумме 16,19 %). Содержание ^{115}Sn ничтожно мало (0,35 %). Линии СТС от изотопов $^{117}\text{Sn}^{3+}$ и $^{119}\text{Sn}^{3+}$ в большинстве спектров налагаются, так как магнитные моменты ядер отличаются незначительно ($\mu = -1,517$ и $\mu = -1,587$ соответственно) [21, 22]. Анализ СТС в случае широких и мало интенсивных сигналов и перекрытия отдельных линий может представлять некоторые трудности. Не все линии СТС, которые имеются в спектре, можно выделить с полной достоверностью. Поэтому если какие-то линии не обозначены на рисунках, это не всегда означает их отсутствие в полученных спектрах.

Наличие СТС от изотопов $^{117,119}\text{Sn}$ в спектрах исследованных образцов указывает на некоторое взаимодействие спиновой электронной плотности ПЦ с ядерными магнитными моментами катионов олова. Степень этого взаимодействия разная в зависимости от условий получения образца. При невысокой ин-

тенсивности сигнала в образцах, прогретых на воздухе, надежно идентифицируются линии СТС с двумя величинами расщепления a_{\parallel} и a_{\perp} (см. табл. 3, 4). Однако при этом нельзя исключить наличие и других линий СТС. К изменению параметра a_{Sn} и увеличению количества линий СТС (до 5) приводят термовакуумирование, реокисление, облучение и введение палладия. При этом дополнительно появляющиеся линии СТС имеют большую величину a_{Sn} , чем в исходном образце. Этот факт свидетельствует о том, что указанные воздействия вызывают изменения в координационном окружении центра, способствующие более сильному взаимодействию неспаренной электронной плотности с магнитными моментами ядер окружающих ионов олова.

Константы сверхтонкого взаимодействия A_{Sn} (МГц) или расщепления a_{Sn} (мТл) в спектрах исследованных образцов значительно меньше, чем в свободных атомах $^{117,119}\text{Sn}$ и ионах Sn^{3+} в различных матрицах. Это не позволяет отнести сигнал $g \approx 1,8-1,9$ к электрону, стабилизированному на олове в виде Sn^{3+} . Параметры A_{Sn} и a_{Sn} в случае взаимодействия неспаренного электрона с магнитным моментом собственного ядра (центр Sn^{3+}) имеют значительно большую величину, чем наблюдается в спектрах исследованных образцов. В табл. 5 приведены параметры СТС свободных состояний Sn^{3+} и Sn^{1+} и Sn^{3+} в различных матрицах и некоторых других ПЦ в SnO_2 . Из сравнения параметров СТС в табл. 3, 4 и 5 следует, что наблюдаемая в спектрах величина a_{Sn} сопоставима с СТС от разных по химической природе ПЦ в решетке SnO_2 , электронная плотность которых взаимодействует с магнитным моментом ядер $^{117,119}\text{Sn}_{\text{Sn}}$.

Судя по параметрам СТС, предпочтительнее отнести сигнал $g \approx 1,8-1,9$ в SnO_2 к резонансу электрона, захваченного кислородной вакансией, чем к резонансу центра Sn^{3+} . Авторы работы [2], наблюдавшие интенсивный сигнал D с $g = 1,880$, предлагают модель центра, в котором электронная плотность захваченного кислородной вакансией электрона локализована на s -орбиталях соседних катионов олова. При этом об СТС сигнала с $g = 1,880$ ничего не говорится. Не вызывает сомнения отсутствие СТС в спектре наблюдаемого в [2] сигнала $g = 1,880$ при большой его интенсивности ($\geq 2,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и высокой температуре записи спектра (373–423 К). Тем не менее при 300 К и концентрации центров $2,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ слабые линии СТС имеются в спектрах, однако авторы их не анализируют. Параметры a_{Sn} , которые можно приблизительно оценить на представленных в [2] спектрах, сопоставимы с наблюдаемыми в исследованных нами образцах ($\sim 3, 5, 9, 20$ мТл).

Необходимо отметить, что указанные значения a_{Sn} и $g = 1,8-1,9$ сигнала D не дают оснований рассматривать центр как однозарядную кислородную вакансию V_{O}^{\bullet} в окружении трех катионов олова кристаллической решетки $[\text{Sn}_3V_{\text{O}}^{\bullet}]$. Согласно расчетам [28] такой центр аналогичен F^+ -центру (кислородной вакансии с захваченным электроном) и должен иметь g -фактор, близкий g_e . Сигналы F^+ -центров с $g \approx 2,003$ наблюдаются нами экспериментально в спектрах ЭПР SnO_2 после прогрева в водороде и вакууме наряду с сигналом $g = 1,8-1,9$. Рассчитанная величина $^{119}A_{\text{Sn}}$ СТС такого центра также зна-

Таблица 5

Параметры СТС A_{Sn} и a_{Sn} ПЦ от ядер изотопов олова ($^{117,119}Sn$) в разных образцах

Парамагнитный центр	Константа сверхтонкого взаимодействия A_{Sn} , МГц	Константа сверхтонкого расщепления a_{Sn} , мТл	Лит. источник
^{117}Sn	$A_{th} = -41938$	-1495,5	[22]
^{119}Sn	$A_{th} = -43920$	-1567,2	[22]
Sn^{3+} в NaCl	$^{119}A = 24600$ $^{119}A = 20500$	874,0 731,5	[22, 42]
Sn^+ в NaCl		$a_{ } = 87,0, a_{\perp} = 109,0$	[23]
Sn^{3+} в CdS	$A_{ } = 15825,$ $A_{\perp} = 15212$	564,7	[22]
Sn^{3+} в ZnS	$^{119}A = 15644$	557,3	[22]
Sn^{3+} в ZnO	$^{119}A = 9974$	358,5	[20]
Sn^{3+} в $Li_2O \cdot SiO_2$		730,9	[26]
V_o^{\cdot} в SnO ₂	$^{119}A_{th} = -(1080-1385)$	-(36,5-49,6)	[28]
O_2^-/Sn^{4+} в SnO ₂		$a_x = 3,4, a_y = 3,4, a_z = 4,0$ $a_x = 2,55, a_y = 2,75, a_z = 3,40$	[17, 18, 43]
O_2^-/Sn^{2+} в SnO ₂		$a_x = 4,7, a_y = 4,7, a_z = 5,8$	[17]
$Mn^{4+} (d^1)$ в SnO ₂		$a_x = 3,05, a_y = 2,95, a_z = 3,40$	[44]
$V^{4+} (d^1)$ в SnO ₂		$a_x = 16,52, a_y = 16,60,$ $a_z = 17,26$ $b_x, b_y, b_z = 2,8$	[44, 45]
$Cr^{3+} (d^3)$ в SnO ₂		$a_x = 3,8$	[44, 46]

чительно больше наблюдаемых величин СТС в спектрах исследованных образцов (см. табл. 4).

В [4] также приводятся доказательства того, что сигнал D не относится к электронам проводимости, а обусловлен захватом электрона глубокими ловушками. В монокристаллах нет примесей, которые создавали бы глубоко расположенные в запрещенной зоне донорные уровни. Поэтому предполагают, что глубокие ловушки для электронов создаются нахождением на поверхности кристаллов диоксида олова, однако нет доказательств поверхностного расположения подобных центров в SnO₂. Эксперименты и расчеты показывают, что параметры F^+ -центров при поверхностном и объемном расположении незначительно отличаются от g -фактора свободного электрона [8, 9, 28, 39-41]. Экспериментально установлено [8], что электрон, захваченный кислородной вакансией на поверхности SnO₂, имеет параметры $g = 2,0017, \Delta H = 0,42$ мТл, а в объеме: $g_{||} = 1,9994, g_{\perp} = 2,0028$.

По мнению некоторых исследователей, сигнал F^+ -центров в кристаллической решетке симметрии C_{4v} не наблюдается из-за быстрого обмена электронов между центрами. По этой причине отмечают, что сигнал D кислородных вакансий V_o^\cdot в монокристаллах регистрируется только при очень низкой температуре, понижающей электронный обмен. Однако для наблюдаемых нами центров в наноразмерных кристаллах SnO_2 это нехарактерно. Сигналы регистрируются в спектрах при комнатной температуре, уширяются при 77 К, не достигают насыщения при увеличении мощности СВЧ-излучения.

Возможность регистрации спектров ПЦ (V_o^\cdot или F^+ -центров) в SnO_2 при обычных температурах связывают с понижением их уровня энергии в запрещенной зоне вследствие локальных искажений кристаллической решетки, которые могут быть вызваны расположенными рядом дефектами или ионами примесей [11, 14–16]. Так, показано [11], что введение Sb_2O_5 в SnO_2 позволяет регистрировать сигналы ЭПР ПЦ при 473 К, что объясняется улучшением спин-решеточной релаксации в результате взаимодействия пары электронов Sb^{3+} с электронами проводимости. СТС сигналов $[\text{Sn}^{4+}V_o^\cdot\text{Sb}^{3+}]$ от изотопов $^{117,119}\text{Sn}$ в легированных образцах $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$ не наблюдали. При легировании SnO_2 парамагнитными ионами (Cr^{3+} , Mn^{4+} , V^{4+}) СТС от $^{117,119}\text{Sn}$ у сигналов этих ионов наблюдали в работах [44–46]. Параметр a_{Sn} указан в табл. 5, но в спектрах отсутствуют сигналы D .

Опыты с легирующими добавками и механической активацией [47] показывают, что должны быть сильные изменения в окружении центра, чтобы ловушка была глубокой и g -факторы существенно отличались от g_e . По-видимому, тех изменений локальной структуры SnO_2 , которые создают единичные кислородные вакансии или остаточные ОН-группы на поверхности кристаллов, недостаточно для создания глубокой ловушки для захвата и стабилизации в ней электрона.

Следует заметить, что значительные изменения в структуре может вызвать присутствие палладия в образце, особенно при сильном его взаимодействии с диоксидом олова. Однако характер спектров практически одинаков в образцах SnO_2 и $\text{SnO}_2 + \text{Pd}$. Это означает, что наличие палладия влияет на параметры спектров, но не является определяющим фактором для появления самих сигналов. Их появление обусловлено иными структурными факторами, которые в наибольшей степени зависят от условий приготовления образцов.

С учетом сказанного, актуальным является выяснение природы центров, вызывающих появление сигнала с $g = 1,8–1,9$. Сигнал регистрируется в образцах SnO_2 , полученных в условиях частичного восстановления Sn(IV) или неполного окисления Sn(II) . Условия синтеза способствуют получению нестехиометрического SnO_{2-x} [16, 32]. Известно, что в подобных условиях мягкого восстановления в TiO_2 и ZrO_2 появляются сигналы Ti^{3+} и Zr^{3+} [32, 33, 48]. При сходстве кристаллических решеток TiO_2 (рутил), ZrO_2 (тетрагон) и SnO_2 есть отличие в электронных свойствах ионов: Ti^{3+} и $\text{Zr}^{3+} - d^1$ -состояние, $\text{Sn}^{3+} - s^1$ -состояние. Одни исследователи предполагают, что в SnO_2 сигнал Sn^{3+} не мо-

жет регистрироваться из-за длительного времени спин-решеточной релаксации [49]. По мнению других [50], центры Sn³⁺ в кристаллической решетке SnO₂ существовать не могут, и при недостатке кислорода в ней образуются Sn²⁺. Образование Sn²⁺ связывают с протеканием реакции диспропорционирования: $2\text{Sn}^{3+} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ [51]. Имеются данные о возможности образования путем диспропорционирования Sn⁰ [22, 51]. Появление Sn³⁺ в некоторых матрицах связывают не с восстановлением Sn⁴⁺, а с окислением Sn²⁺ [19].

В [52] сделан вывод, что кислородные вакансии в диоксиде олова не являются эффективными донорами электронов проводимости. Высокая величина электропроводности при невысокой температуре достигается за счет присутствия небольших количеств SnO и Sn, обеспечивающих эффективный перенос заряда [53, 57]. Утверждается, что на поверхности кристаллитов SnO₂ всегда присутствует слой с дефицитом кислорода, увеличивающий проводимость [47, 53–56]. Максимальный дефицит кислорода на поверхности SnO₂ появляется после отжига при 230–530 °C [57]. В некоторых пленках SnO₂, прогретых при 400–500 °C, методом электронной дифракции регистрируется фаза Sn₃O₄ [63]. Отмечается, что поверхностные слои могут быть рентгеноаморфными из-за сильной разупорядоченности структуры оксида [58]. По причине малой подвижности вакансий равновесие в распределении дефектов не устанавливается, предполагается кластерное распределение ПЦ на поверхности решетки рутила [57]. При высокотемпературном нагреве возможно испарение SnO₂ в виде SnO и появление кластеров [58, 59]. В [60] рассматривается прыжковый механизм электропроводности Sn₃O₄ при 40–300 К. Ширина запрещенной зоны в Sn₃O₄ 2,9 эВ, а донорные уровни находятся на глубине 1,8 эВ.

Наличие Sn²⁺ в SnO₂ подтверждается экспериментально мессбауэровской и рамановской спектроскопией [19, 60]. В некоторых из синтезированных нами образцов SnO₂ методами РФА и ЭД регистрируется SnO и Sn₃O₄ в виде отдельной фазы. Состояние Sn(II) надежно обнаруживается методами мессбауэровской спектроскопии и РФЭС в образцах диоксида олова, в которых регистрируется сигнал 1,89. Экспериментально подтверждается рост проводимости в случае присутствия Sn²⁺ в диоксиде олова [1, 48, 55]. Максимальной интенсивности сигналы $g = 1,8–1,9$ наблюдаются в спектрах исследованных образцов, имеющих желтую окраску, которая обусловлена переносом заряда $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ (полоса поглощения при 380 нм) [19, 36]. Поглощение при 430 нм связывают с образованием слоистой структуры Sn₃O₄ [60]. Переход SnO → SnO₂, по мнению многих исследователей [51, 56, 61–65], происходит через образование промежуточной фазы Sn₃O₄. Появление промежуточных фаз Sn₂O₃ и Sn₃O₄, содержащих Sn²⁺ (s^2) и Sn⁴⁺ (s^0), надежно регистрируется методом мессбауэровской спектроскопии [51, 66–68]. Появление этих фаз весьма характерно для прогретых в вакууме образцов.

Синтез и термообработку образцов SnO₂, в спектрах которых наблюдали сигнал с $g = 1,8–1,9$, проводили в условиях, благоприятствующих образова-

нию Sn^{2+} . Из диаграммы состояния системы Sn–O [35] можно ожидать образование SnO и Sn при недостатке кислорода (SnO_x , $x < 2$). Ионы Sn^{2+} в узле кристаллической решетки SnO_2 находиться не могут, поэтому в условиях повышенной температуры происходит миграция Sn^{2+} к поверхности кристаллов с формированием слоя SnO. Кристаллическая структура оксидов SnO_2 и SnO относится к одинаковой группе симметрии $P4_2/mnm$. В [1, 61–63] показано, что требуется небольшое смещение положения атомов олова относительно положения в кристаллической решетке рутила, чтобы произошел эпитаксиальный рост SnO на поверхности кристаллов SnO_2 .

В [1, 62–64] приводятся различные схемы формирования слоистых структур SnO/SnO₂ и триклинной суперрешетки Sn₃O₄ на базе смешанных оксидов. Обсуждается возможность образования в нестехиометрическом диоксиде олова гомологического ряда оксидов $\text{Sn}_{n+1}\text{O}_{2n}$. Теоретически рассматривается возможность образования ряда оксидов (Sn_2O_3 , Sn_3O_4 , Sn_5O_6), подобных фазам Магнели в TiO₂ [48]. Однако отмечается, что образование фаз Магнели для диоксида олова менее характерно, чем для диоксида титана.

Экспериментально подтверждено образование моноклинной структуры Sn₃O₄ в качестве интермедиата при переходе от SnO к SnO₂ [51, 63, 69] и от SnO₂ к SnO [60, 63, 65]. В [63] рассмотрен механизм формирования слоистой структуры Sn₃O₄ из решетки касситерита (рутила) SnO₂ с образованием единой кристаллической суперрешетки с упорядоченным расположением кислородных вакансий в плоскости (101). Приводится схема такой трансформации SnO₂ в триклинную Sn₃O₄. На основании расчетов [62] сделан вывод, что в Sn₃O₄ присутствуют Sn^{2+} , Sn^{4+} и кислородные вакансии в плоскости (101), а Sn^{3+} не образуется. В случае системы Sn₂O₃ показано, что наиболее стабильной является слоистая структура на основе рутила с поверхностью раздела SnO₂(101)/SnO(001) и кислородными вакансиями в плоскости (101) [64]. Согласно расчетам в монокристаллах возможно формирование слоя кислородных вакансий большой протяженности с открытой структурой. В поликристаллических образцах протяженность слоя кислородных вакансий может быть ограничена размерами ОКР в направлении [101]. Однако в реальных поликристаллах SnO_{2-x} количество кислородных вакансий и их распределение определяется в большей степени условиями синтеза и термообработки, а не размерами кристаллитов.

Оксид Sn₃O₄ синтезирован и в виде самостоятельной моноклинной фазы углетермальным методом из SnO₂, оценена его электронная структура [60]. Методом электронной дифракции Sn₃O₄ в качестве интермедиата регистрируется в пленках SnO₂, полученных разными методами [56, 65, 66]. Наиболее благоприятной для обнаружения SnO и Sn₃O₄ является температура прогрева 500–600 °С.

Можно заметить, что в данной работе условия термообработки золя диоксида олова, стабилизированного олеатом аммония или ПВС, в некоторой сте-

пени сходны с условиями синтеза моноклинной фазы Sn_3O_4 углетермальным методом из SnO_2 [60]. В обоих случаях происходит восстановление SnO_2 углеродом и анизотропный рост кристаллов преимущественно в направлении [001].

В образцах $\text{SnO}_2 + \text{OA}$ после прогрева при 500°C методом электронной дифракции регистрируется присутствие примеси фаз SnO и Sn_3O_4 , которые исчезают при 700°C . Следует отметить, что росту концентрации ПЦ должно способствовать появление Sn_2O_3 и Sn_3O_4 в виде кластеров или нанослоев в структуре SnO_2 , а не в виде отдельных объемных фаз или большой протяженности слоев на границе SnO/SnO_2 . Поэтому в прогретых при 600°C образцах $\text{SnO}_2 + \text{OA}$ регистрируется сигнал $g = 1,889$ небольшой интенсивности. Его интенсивность значительно возрастает после отжига при 800°C , который вызывает укрупнение частиц SnO_2 и снижение удельной поверхности. В таких условиях происходит частичное реокисление SnO_{2-x} и кислородных вакансий, они станут локальными образованиями в объеме кристаллитов SnO_2 . Образованием локальных участков суперрешетки с кислородными вакансиями и слоем SnO в структуре рутила SnO_2 можно объяснить их высокую термическую стабильность. Сигнал с $g = 1,889$ регистрируется в спектре ЭПР после прогрева $\text{SnO}_2 + \text{OA}$ при 1000°C .

Из анализа экспериментальных и теоретических данных следует, что кислородные вакансии на границе SnO/SnO_2 могут быть теми глубокими ловушками электронов, которые и обуславливают появление в спектрах ЭПР сигнала с $g = 1,8-1,9$, в противоположность единичным поверхностным или объемным кислородным вакансиям $[\text{SnO}_5V_o]$ в SnO_{2-x} , которые дают сигнал $g \approx g_e$.

Такое представление о природе сигнала с $g = 1,8-1,9$ устраняет некоторые существовавшие противоречия в отношении природы центров и объясняет многие наблюдаемые свойства: появление ПЦ после высокотемпературного прогрева, высокую их термическую стабильность; стойкость окраски образцов (Sn^{2+}), синтезированных прогревом на воздухе; повышение интенсивности сигнала после термовакуумирования образцов и прогрева в вакууме; аксиальную симметрию сигнала с достаточно большой величиной $\Delta g = 0,037 \pm 0,002$ ($g_{\parallel} - g_{\perp}$), что невозможно объяснить только анизотропией кристаллического поля тетрагональной решетки SnO_2 ; уширение сигнала при высокой концентрации ПЦ и плохое разрешение линий СТС; наличие СТС с разной величиной расщепления a_{Sn} от взаимодействия с магнитными моментами ядер неодинаковых по потенциалу ионов олова; небольшое время спин-решеточной релаксации T_1 благодаря эффективному взаимодействию с решеткой; одновременное присутствие в некоторых образцах ПЦ с $g = 1,8-1,9$ и $g = 2,003$, обусловленных захватом электрона в комплексе вакансий слоистой структуры SnO/SnO_2 и в единичной вакансии SnO_{2-x} соответственно.

Из полученных спектров ЭПР невозможно однозначно сказать, какое количество кислородных вакансий и электронов в них необходимо для появления сигналов с указанными в табл. 2 параметрами. Уширенная форма сигналов, плохое разрешение линий СТС и низкое содержание изотопов олова не позволяют полно

описать структуру центра и характер делокализации в нем электронной плотности. Указанная форма сигнала и является следствием комплексного строения центра, в котором электроны взаимодействуют с магнитными спинами ядер Sn, находящихся в позициях с разной величиной потенциалов. Можно высказать только предположения о происхождении линий СТС в наблюдаемых спектрах ЭПР.

Согласно [62, 63] элементарные ячейки триклинных структур Sn_3O_4 и Sn_2O_3 состоят из 2 формульных единиц и включают: Sn_3O_4 — 6 атомов олова (из них 4 — Sn^{2+} , 2 — Sn^{4+}), 8 атомов кислорода, 4 кислородные вакансии; Sn_2O_3 — 2 атома Sn^{2+} , 2 атома Sn^{4+} , 6 атомов кислорода и 2 кислородные вакансии. По-видимому, указанное количество кислородных вакансий содержится в центре минимальной протяженности, что должно быть характерно для образцов с низкой их концентрацией. Такие центры возникают на границе структуры $2\text{SnO}/\text{SnO}_2$. Параметры СТС в спектре зависят от числа электронов в центре и энергетического состояния атомов олова в окружении кислородных вакансий. Парамагнетизмом обладают состояния вакансий с зарядом +1, +3, +5, +7. В окружении комплекса из четырех кислородных вакансий находятся различные атомы олова: три в состоянии Sn^{2+} и пять в состоянии Sn^{4+} . Два из Sn^{2+} координированы 4 атомами кислорода, один — 3-координирован, все Sn^{4+} — 5-координированы. Такая структура центра позволяет объяснить наблюдаемую картину СТС.

В спектрах с низкой концентрацией центров в основном наблюдаются линии СТС с двумя величинами a_{Sn} неодинаковой интенсивности. Можно предположить, что одно из расщеплений появляется от взаимодействия электронной плотности с магнитными моментами ядер $^{117,119}\text{Sn}^{2+}$, а другое — с ядрами $^{117,119}\text{Sn}^{4+}$.

Появление большего количества линий СТС и с большей величиной a_{Sn} происходит в условиях термообработки, способствующих увеличению концентрации кислородных вакансий. На это указывает повышение интенсивности сигнала ЭПР. При этом следует ожидать изменений в координационном окружении центра, что влияет на характер делокализации в нем электронной плотности. Наблюдаемое изменение спектра ЭПР после термовакуумирования SnO_2 можно объяснить тем, что наряду с повышением концентрации центров происходит рост протяженности уже существовавших центров, что приводит к увеличению содержания 3-координированных $^{117,119}\text{Sn}^{2+}$ в окружении центра. Термообработка в вакууме и в присутствии палладия может вызвать и нарушение координационного окружения ионов $^{117,119}\text{Sn}^{2+}$ и $^{117,119}\text{Sn}^{4+}$ в комплексе кислородных вакансий. Изменением протяженности комплекса можно объяснить обратимость спектра ЭПР при окислительно-восстановительных термообработках. Уширение сигналов и плохое разрешение СТС может быть вызвано тем, что одновременно в образце присутствуют центры разной протяженности и с разным количеством электронов. Так, широкая линия сигнала при высокой концентрации центров может быть обусловлена коллективным поведением электронов с большим количеством спинов подобно парамагнетизму Паули.

Нельзя исключить и другие причины появления сигнала ЭПР ($g \ll g_e$) в SnO_2 с наблюдаемыми параметрами и свойствами. В [70] высказывается пред-

положение, что в условиях высокой температуры в приповерхностном слое SnO₂ образуются вакансии олова V_{Sn}'' . На основании электрофизических измерений в [71] сделано заключение, что при высокой температуре (900–1100 °C) происходит образование дефектов по механизму Шоттки: $Sn_{Sn} + 2O_o \rightarrow SnO + 1/2O_2 + 2V_o^{\cdot\cdot} + V_{Sn}''''$. Однако нет данных о том, насколько стабильны такие дефекты при обычной температуре, как они могут повлиять на парамагнетизм диоксида олова и как объяснить в таком случае появление сигнала ЭПР при значительно более низкой температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты эксперимента и литературные данные по изучению природы парамагнетизма в SnO₂ позволяют заключить, что появление и стабилизация ПЦ с $g \ll g_e$ происходит в условиях, когда образуется нестехиометрический SnO_{2-x} ($x < 2$) и возможно появление Sn^{2+} . При совместном присутствии SnO и SnO₂, как следует из литературы, формируется слоистая структура SnO/SnO₂ с упорядоченными кислородными вакансиями в плоскости (101) кристаллической решетки рутила, на базе которой возможно формирование триклинной суперрешетки Sn₃O₄. Кислородные вакансии на границе SnO/SnO₂ могут быть ловушками электронов в нестехиометрическом SnO_{2-x}. Имеющиеся экспериментальные данные согласуются с отнесением сигнала ЭПР с $g \ll g_e$ к спиновому резонансу электронов, захваченных в комплексе (или кластере) кислородных вакансий. Такая модель ПЦ объясняет многие отмеченные выше свойства центра и его сигнала ЭПР. В случае оксидов с высокой электропроводностью и быстрым обменом электронами возникают сложности при установлении характера распределения электронной плотности в комплексном дефекте структуры между окружающими атомами. Полученные результаты показывают, что при делокализации электронов в комплексных центрах, возникающих в нестехиометрическом диоксиде олова, простые соотношения между параметрами спектра ЭПР и электронной структурой центра не соблюдаются. Требуется проведение специальных расчетов для того, чтобы установить характер локализации электронной плотности на атомах олова в предполагаемой структуре кислородных вакансий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Batzill M., Diebold U.* // Prog. Surf. Sci. 2005. Vol. 79. P. 45–154.
2. *Kanamori M., Suzuki K., Ohya Y., Takahashi Y.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. Vol. 33. P. 6680–6683.
3. *Hajimoto Y., Yamaka E., Nagasawa M., Shionoya S.* // Phys. Lett. 1966. Vol. 23, № 1. P. 50–51.
4. *Mizokawa Y., Nakamura S.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1975. Vol. 14, № 6. P. 779–788.
5. *Itoh M., Hattori H., Tanabe K.* // J. Catal. 1976. Vol. 43, № 1–3. P. 192–199.
6. *Canevali C., Chiodini N., Nola P. D.* [et al.] // J. Mater. Chem. 1997. Vol. 7. P. 997–1002.
7. *Canevali C., Chiodini N., Nola P. D.* [et al.] // Conf. Proceed. «SAA '96». Italy. Vol. 54. 1997.

8. *Tongzheng J., Dazhi W., Shiyang H.* [et al.] // *Chin. Phys. Lett.* 1992. Vol. 9, № 10. P. 549–551.
9. *Li Q., Yuan X., Zeng G., Xi S.* // *Mater. Chem. Phys.* 1997. Vol. 47. P. 239–245.
10. *Berry F. J., Mcateer J. C.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1981. Vol. 50. P. 85–87.
11. *Дышель Д. Е.* // Неорган. материалы. 1996. Т. 32, № 1. С. 59–62.
12. *Greco N., Constantinescu S. Gr., Ghica D.* [et al.] // *Hyperfine Interact.* 2012. Vol. 205. P. 111–115.
13. *Armelaio L., Barreca D., Bontempi E.* [et al.] // *Appl. Magn. Reson.* 2002. Vol. 22. P. 89–100.
14. *Chiodini N., Canevali C., Morazzoni F.* [et al.] // *Int. J. Inorg. Mater.* 2000. Vol. 2. P. 355–363.
15. *Canevali C., Mari C. M., Mattoni M.* [et al.] // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2005. Vol. 828. P. A4.7.1–4.7.6.
16. *Ивановская М. И., Браницкий Г. А., Орлик Д. Р.* [и др.] // *Журн. неорг. химии.* 1992. Т. 37, № 5. С. 1147–1152.
17. *Исмаилов Э. Г., Ануфриенко В. Ф., Максимов Н. Г.* [и др.] // *Докл. АН СССР.* 1974. Т. 216, № 4. С. 847–850.
18. *Volodin A. M., Zakharenko V. S., Cherkashin A. E.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1981. Vol. 18, № 3–4. P. 321–324.
19. *Popescu D. A., Herrmann J., Ensuque A., Bozon-Verduraz F.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. Vol. 3. P. 2522–2530.
20. *Hausmann A., Schreiber P.* // *Z. Physik.* 1971. Vol. 245. P. 184–190.
21. *Nistor S. V., Schoemaker D., Ursu I.* // *Phys. status solidi B.* 1994. Vol. 185, № 9. P. 9–75.
22. *Nistor S. V., Schoemaker D., Ursu I.* // *Bull. Magn. Reson.* 1994. Vol. 16, № ¾. P. 193–223.
23. *Храмцов В. А., Ветров В. А., Баранов П. Г.* // *Физика тв. тела.* 1980. Т. 22, № 3. С. 896–899.
24. *Delbecq C. J., Hartford R., Schoemaker D., Yuster P. H.* // *Phys. Rev. B.* 1976. Vol. 13. P. 3631–3644.
25. *Frey W., Seidel H.* // *Phys. status solidi B.* 1974. Vol. 66, № 2. P. K39–K41.
26. *Александров А. И., Прокофьев А. И., Бубнов Н. Н.* // *Успехи химии.* 1996. Т. 65, № 6. С. 519–537.
27. *Golovanov V., Ozcan N., Viitala M.* [et al.] // *Nanodevices and Nanomaterials for Ecological Security, NATO Science Peace S. B.* 2012. P. 315–323.
28. *Özcan N., Kortelainen T., Golovanov V.* [et al.] // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 81. 235202 (10 P.).
29. *Ivanovskaya M.* // *Electron Technol.* 2000. Vol. 33. P. 108–112.
30. *Orlik D. R., Ivanovskaya M. I., Gurlo A. C.* // *J. Anal. Chem.* 1997. Vol. 52, № 1. P. 59–62.
31. *Berger F., Beche E., Berjoan R., Klein D., Chambaudet A.* // *Appl. Surf. Sci.* 1996. Vol. 93, № 1. P. 9–16.
32. *Frolova E. V., Ivanovskaya M. I.* // *Defect Diffus. Forum Retrospective VII. Switzerland.* 2005. Vol. 242–244. P. 143–158.
33. *Frolova E. V., Ivanovskaya M. I.* // *Mater. Sci. Eng. C.* 2006. Vol. 26. P. 1106–1110.
34. *Ivanovskaya M., Bogdanov P., Orlik D., Gurlo A.* // *Proceed. of VIth NEXUSPAN Workshop: Microsystems Technol. Activities in Baltic Region. Lithuania.* 1999. P. 69–72.
35. *Luxmann L., Dobner R.* // *Metall. Berlin.* 1980. Vol. 34. P. 821.
36. *Kuty T. R. N., Avudaitai M.* // *Chem. Phys. Lett.* 1989. Vol. 163, № 1. P. 93–97.
37. *Zina M., Olivier D., Ghorbel A.* // *Rev. Chim. Miner.* 1985. Vol. 22, № 3. P. 321–330.
38. *Ivanovskaya M. I., Bogdanov P. A., Orlik D. R.* [et al.] // *Thin Solid Films.* 1997. Vol. 296. P. 41–43.

39. *Gurlo A., Ivanovskaya M., Pfau A.* [et al.] // *Thin Solid Films*. 1997. Vol. 307. P. 288–293.
40. *Stoneham A. M., Tasker P. W.* // *MRS Proceed.* 1984. Vol. 40. P. 291–301.
41. *Thornton E. W., Harrison P. G.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 1975. Vol. 71. P. 461–472.
42. *Мельников Н. И., Житников Р. А., Храмов В. А.* // *Физика тв. тела*. 1975. Т. 17, № 11. С. 3234–3237.
43. *Ануфриенко В. Ф., Максимов Н. Г., Счастнев П. В.* [и др.] // *Докл. АН СССР*. 1973. Т. 209, № 2. С. 372–375.
44. *From W. H., Dorain P. B., Kikuchi C.* // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 135, № 3A. P. A710–A714.
45. *Власова М. В., Каказей Н. Г., Калиниченко А. М., Литовченко А. С.* Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов. Київ : Наукова думка, 1987.
46. *From W. H.* // *Phys. Rev.* 1963. Vol. 131, № 3. P. 961–963.
47. *Бобышев А. А., Радицг В. А.* // *Хим. физика*. 1984. Т. 3, № 11. С. 1525–1531.
48. *Blanchin M. G., Bursill L. A., Smith D. J.* // *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*. 1984. Vol. 391, № 1801. P. 351–372.
49. *Meriaudeau P., Naccache C., Tench A.* // *J. Catal.* 1971. Vol. 21, № 2. P. 208–211.
50. *Che M., Tench A.* // *Adv. catal.* 1983. Vol. 31. P. 77–133.
51. *Gauzzi F., Verdini B., Maddalena A., Principi G.* // *Inorg. Chim. Acta*. 1985. Vol. 104, № 1. P. 1–7.
52. *Kohl C.-D.* // *Sens. Actuators, B*. 1989. Vol. 18. P. 71–113.
53. *Mimila-Arroyo J., Reynoso J. A., Saucedo E., Bourgoin J. C.* // *J. Cryst. Growth*. 1984. Vol. 68, № 3. P. 671–676.
54. *Stedile F. C., De Barros Jr. B. A. S., Barros Leite C. V.* [et al.] // *Thin Solid Films*. 1989. Vol. 170, № 2. P. 285–291.
55. *Croitoru N., Seidman A., Yassin K.* // *Thin Solid Films*. 1985. Vol. 125, № 1–2. P. 113–117.
56. *Murty N. S., Jawalekar S. R.* // *Thin Solid Films*. 1983. Vol. 100, № 3. P. 219–225.
57. *Cox P. A., Egdell R. G., Harding C.* [et al.] // *Surf. Sci.* 1982. Vol. 123, № 2–3. P. 179–203.
58. *Frank G., Köstlin H.* // *Appl. Phys. A*. 1982. Vol. 27. P. 197–206.
59. *Elfallal I., Pilkington R. D., Hill A. E.* // *Thin solid Films*. 1993. Vol. 223. P. 303–310.
60. *Berengue O. M., Simon R. A., Chiquito A. J.* [et al.] // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 107. 033717 (4 P.).
61. *Lawson F.* // *Nature*. 1967. Vol. 215. P. 955–956.
62. *Seko A., Togo A., Oba F., Tanaka I.* // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 100. 04572 (4 P.).
63. *White T. A., Moreno M. S., Midgley P. A.* // *Z. Kristallogr.* 2010. Vol. 225. P. 56–66.
64. *Mäki-Jaskari I. M. A., Rantala T. T.* // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2004. Vol. 12. P. 33–41.
65. *Hoflund G. B.* // *Chem. Mater.* 1994. Vol. 6, № 4. P. 562–568.
66. *Dai Z. D., Pan Z. W., Wang Z. L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124, № 29. P. 8673–8680.
67. *Hasselbach K., Murken G., Trömel M.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1973. Vol. 397, № 2. P. 127–130.
68. *Bolzan A. A., Fong C., Kennedy B. J., Howard C. J.* // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 1997. V. 53, № 3. P. 373–380.
69. *Reddy M. H. M., Jawalekar S. R., Chandorkar A. N.* // *Thin Solid Films*. 1989. Vol. 169, № 1. P. 117–126.
70. *Гутман Э. Е., Чибирова Ф. Х.* // *Журн. физ. химии*. 2000. Т. 74, № 9. С. 1555–1561.
71. *Maier J., Gopel W.* // *J. Solid State Chem.* 1988. Vol. 72. P. 293–302.