



М. И. Ивановская,
Д. А. Котиков

СТРУКТУРА И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ И $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$

В работе подытожены результаты изучения структурных особенностей и некоторых свойств нанокompозитов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, синтезированных золь-гель методом. Эта работа является продолжением исследований, выполняемых в НИИ ФХП БГУ и на кафедре неорганической химии по синтезу, изучению структурно-фазового состояния, физико-химических свойств и реакционной способности оксидных систем, полученных при термической дегидратации коллоидных растворов гидроксидов металлов [1–3].

Оксидные пленки и керамика, в которых основным компонентом является SnO_2 или In_2O_3 , используются в качестве газочувствительных материалов химических сенсоров [4, 5]. SnO_2 характеризуется недостаточной чувствительностью к большинству токсичных и взрывоопасных газов, In_2O_3 – недостаточной стабильностью параметров в процессе эксплуатации. Кроме того, газочувствительные слои из индивидуальных оксидов не обладают селективностью по отношению к газам различной химической природы. Поэтому для улучшения эксплуатационных характеристик, придания селективности и повышения пороговой чувствительности в SnO_2 и In_2O_3 вводят благородные металлы, ионы переходных металлов или используют композиты сложного химического состава [6]. Наиболее перспективными газочувствительными материалами являются гетерогенные нанокompозиты, в которых две функции химических сенсоров (рецептора и преобразователя) разделены между отдельными фазами. Структура гетерогенной оксидной керамики должна быть такой, чтобы изменение электронных характеристик одной оксидной фазы (рецептора) при действии газовой среды вызывало существенные изменения электрических свойств другой фазы (преобразователя). Для достижения указанной цели используют системы, состоящие из фаз: оксид – соединение оксида или оксид – твердый раствор на основе оксида [7]. Газочувствительные свойства таких гетерогенных композитов выгодно отличаются от свойств простых оксидов или однофазных легированных оксидных систем.

Гетерофазные композиты, как правило, характеризуются большей термической стабильностью структуры и более разнообразными адсорбционно-каталитическими свойствами, чем гомогенные системы. Ранее исследовались газо-

чувствительные свойства нанокompозитов $\text{NiO-In}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$, $\text{MoO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$. Показано, что керамические сенсоры $\text{NiO-In}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$ являются селективными к CO в присутствии CH_4 [8, 9]. Установлено, что путем регулирования содержания MoO_3 в тонких пленках $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$, а также рабочей температуры можно достичь селективности при детектировании NO_2 , O_3 [10] и паров этанола [11]. Введение MoO_3 в In_2O_3 повышает пороговую чувствительность к NO_2 и O_3 и изменяет температуру детектирования этих газов [12, 13].

Структурные особенности композитов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ и их газочувствительные свойства нами ранее не исследовались.

1. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОКОМПОЗИТОВ

В работе ставили задачу синтезировать образцы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ в виде порошков и пленок в наноразмерном состоянии. Для ее решения использовали золь-гель метод, включающий получение коллоидных растворов гидроксидов металлов (Sn, In, Fe) и их последующую термическую дегидратацию.

Как правило, при совместном осаждении гидроксидов (СОГ) достигается высокая степень гомогенности композита [14]. При длительной высокотемпературной обработке (600°C , 6–10 ч) в образцах сохраняется аморфное состояние. В СОГ наблюдается повышенная по сравнению с равновесной растворимость компонентов друг в друге. При раздельном синтезе золь гидроксидов с последующим их смешением оксиды в большей степени, чем в СОГ, сохраняют свойства индивидуальных веществ. Поэтому для получения гетерофазных композитов более подходит метод раздельного синтеза золь и их последующего смешения в требуемых соотношениях. Формированию гетероструктур способствует и использование Fe(II) взамен Fe(III). Это особенно важно при синтезе композита $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, поскольку взаимная растворимость оксидов велика.

Известно, что в зависимости от условий синтеза возможно формирование различных структурных модификаций (α -, β -, γ - и др.) гидроксидов и оксидов железа. Термодинамически стабильной является только $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Адсорбционно-каталитические свойства композитов зависят как от размеров частиц, так и от структурных модификаций Fe-содержащих фаз.

Имеются данные о том, что $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ характеризуется высокой чувствительностью к O_3 [15]. Для формирования $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в области невысоких температур необходимо синтезировать гидроксид Fe(II), а не Fe(III), как в случае синтеза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Однако использование Fe(II) не всегда гарантирует получение фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при дегидратации аморфных и кристаллических гидроксидов железа.

С учетом необходимости получения нанокompозитов с различным структурно-фазовым состоянием синтез осуществляли с использованием разных солей железа как путем совместного осаждения гидроксидов, так и смешением золь индивидуальных гидроксидов. Были синтезированы образцы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ с соотношениями Fe : Sn и Fe : In, равными 9 : 1, 1 : 1, 1 : 9.

Структурные особенности образцов исследовали методами РФА, ЭМ, ЭПР, ЯГР и ИК-спектроскопии.

Из коллоидных растворов композитов готовили тонкопленочные сенсоры и оценивали их характеристики по отношению к некоторым газам: NO₂, O₃, CO, CH₄ и парам спиртов (этанолола, метанола). Поликристаллические образцы были использованы для формирования толстопленочных сенсоров. Методики изготовления сенсоров и измерения их характеристик описаны в [16].

2. СТРУКТУРА И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА Fe₂O₃-SnO₂

Образцы Fe₂O₃-SnO₂, полученные смешением зольей индивидуальных гидроксидов Fe(III) и Sn(IV), после прокаливания при 300–600 °С являются наноразмерными. Дисперсность композитов выше, чем индивидуального SnO₂. Следует отметить, что в указанных условиях синтеза и термообработки диоксид олова также является наноразмерным. Средний размер кристаллитов в исследованных образцах не превышал 10 нм при прокаливании до 600 °С. В зависимости от соотношения Fe : Sn и температуры прокаливания получали образцы с различной дисперсностью и структурно-фазовым состоянием (табл. 1).

Таблица 1

Фазовый состав и размер кристаллитов (*d*) индивидуальных оксидов Fe₂O₃ и SnO₂ и композитов на их основе в зависимости от температуры прокаливания

| <i>t</i> , °С | SnO ₂ <i>d</i> , нм | Fe ₂ O ₃ <i>d</i> , нм | Fe ₂ O ₃ -SnO ₂ (Fe : Sn = 9 : 1) | | Fe ₂ O ₃ -SnO ₂ (Fe : Sn = 1 : 1) | | Fe ₂ O ₃ -SnO ₂ (Fe : Sn = 1 : 9) | |
|---------------|-----------------------------------|---|---|---------------|---|---------------|---|---------------|
| | | | Фаза | <i>d</i> , нм | Фаза | <i>d</i> , нм | Фаза | <i>d</i> , нм |
| 300 | 2 | Аморфн. | Аморфн. | – | SnO ₂ | 2 | SnO ₂ | 2 |
| 500 | 6 | 15 | Fe ₂ O ₃ | 35 | SnO ₂ | 3 | SnO ₂ | 3 |
| 600 | 10 | 25 | – | – | SnO ₂ | 4 | – | – |
| 800 | 40 | 70 | Fe ₂ O ₃ SnO ₂ | 50 10 | SnO ₂ Fe ₂ O ₃ | 10 25 | SnO ₂ Fe ₂ O ₃ | 10 35 |

По данным РФА после прокаливания при 500–600 °С в образцах Fe₂O₃-SnO₂ с соотношениями Fe : Sn, равными 1 : 9 и 1 : 1, регистрируется фаза SnO₂, в образце с Fe : Sn = 9 : 1 – фаза α-Fe₂O₃. Указанные фазы представляют собой твердые растворы замещения Fe(III) в SnO₂ и Sn(IV) в α-Fe₂O₃ соответственно. После прокаливания при 800 °С происходит частичное разрушение структуры твердых растворов. Образцы становятся гетерофазными (см. табл. 1).

Следует, однако, отметить, что образец Fe₂O₃-SnO₂ (Fe : Sn = 1 : 1) и после прокаливания при 600 °С не имеет строго гомогенной структуры. Наряду с регистрируемой рентгенографически фазой твердого раствора Fe(III)-SnO₂ он содержит микровключения аморфной фазы Fe₂O₃, о чем свидетельствуют данные ЭПР и мессбауэровской спектроскопии.

Спектр ЭПР образца $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ($\text{Fe} : \text{Sn} = 1:1$), прокаленного при 600°C , содержит два сигнала (рис. 1): узкий сигнал I с $g = 4,3$ ($\Delta B = 4$ мТ) и очень широкий сигнал II с $g \sim 2,04$ ($B = 52$ мТ). Сигнал I, наблюдаемый в SnO_2 , легированном Fe(III) , относят к изолированным ионам Fe(III) в сильных кристаллических полях с ромбической симметрией [17]. Сильное кристаллическое поле может быть обусловлено как расположением Fe(III) в приповерхностных и поверхностных слоях SnO_2 , так и присутствием кислородных вакансий в ближайшем окружении Fe(III) в кристаллической решетке SnO_2 [18].

Интенсивность и форма широкого сигнала II при $g \sim 2,04$ зависят от температуры записи спектра. Форма спектра при 77 К позволяет предположить, что широкий сигнал II состоит из двух сигналов: с $g \sim 2,3$ и $g \sim 2,0$. С учетом имеющихся в литературе данных сигнал с $g \sim 2,3$ относится к некристаллическим наночастицам Fe_2O_3 , в которых Fe(III) находится в окружении, более характерном для кубической решетки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, чем для тригональной решетки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Сигнал с $g \sim 2,0$ обусловлен ассоциированными ионами Fe(III) и характерен для кластеров Fe_2O_3 , обладающих суперпарамагнитными свойствами.

Воздействие NO_2 при 120°C на образец $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ вызывает изменение интенсивности и ширины сигнала II, сигнал I при этом остается неизменным (см. рис. 1). Неизменность сигнала I при воздействии активной газовой среды свидетельствует о том, что ионы Fe(III) , замещающие Sn(IV) в узлах кристаллической решетки SnO_2 , не принимают участия в адсорбции молекул NO_2 . Адсорбция NO_2 происходит на участках поверхности композита $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, принадлежащих микровключениям аморфной фазы Fe_2O_3 .

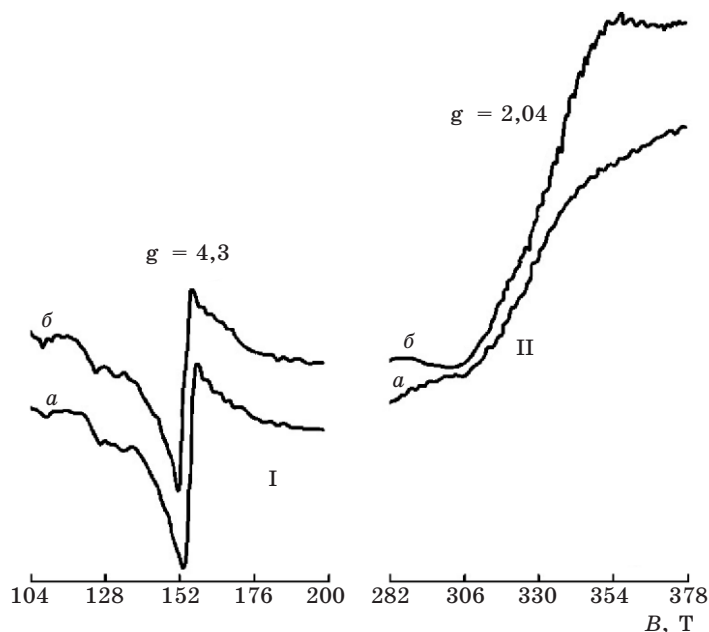


РИС. 1. Спектр ЭПР композита $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ($\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 1$):
a – исходного, *б* – обработанного 10 мин в парах NO_2

Мессбауэровский спектр на ядрах ^{57}Fe образца $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ($\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 1$) представляет собой уширенный дублет с параметрами, указанными в табл. 2. Такой спектр характерен для суперпарамагнитных частиц Fe_2O_3 размерами 3–4 нм. Суперпарамагнетизм является следствием не только малых размеров, но и высокой дефектности Fe_2O_3 . О высокой дисперсности образца свидетельствует и уменьшение величины магнитного поля (B) в спектре $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ относительно объемного Fe_2O_3 . Большая величина квадрупольного расщепления в спектре может быть следствием неоднородности координационного окружения Fe(III) в $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$. Судя по величине изомерного сдвига, аморфные участки Fe_2O_3 в $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ по характеру координационного окружения Fe(III) более сходны с $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, чем с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Как правило, координация Fe(III) , характерная для кубической структуры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, имеет место и в гидроксиде Fe(III) . Такой тип окружения сохраняется в аморфном Fe_2O_3 до перехода его в кристаллическую фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (800 °C). Наличие аморфной фазы Fe_2O_3 способствует стабилизации высокодисперсной фазы твердого раствора Fe(III)-SnO_2 с концентрацией Fe(III) , превышающей равновесную.

Таблица 2

Параметры ^{57}Fe ЯГР-спектров* Fe_2O_3 и композитов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$

| Образец | δ , мм/с | Δ , мм/с | B , Т |
|--|-----------------|--------------------|---------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ($\text{Fe} : \text{Sn} = 1:1$), 300 °C | $0,35 \pm 0,02$ | $0,72 \pm 0,02$ | 50,8 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ($\text{Fe} : \text{Sn} = 1:1$), 500 °C | $0,35 \pm 0,02$ | $0,87 \pm 0,02$ | 50,8 |
| $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (объемн.) | $0,34 \pm 0,01$ | $-0,053 \pm 0,020$ | 49,6 |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (объемн.) | $0,47 \pm 0,03$ | $0,23 \pm 0,01$ | 51,8 |
| Fe_2O_3 (аморфн.) | $0,39 \pm 0,02$ | $0,09 \pm 0,01$ | 50,7 |

* Спектры записаны при 298 К.

Проводимость на воздухе тонких (~100 нм) пленок $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ с $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 9$ и $1 : 1$ значительно ниже, чем пленок с $\text{Fe} : \text{Sn} = 9 : 1$ и индивидуальных оксидов Fe_2O_3 и SnO_2 (рис. 2). Проводимость пленок $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ($\text{Fe} : \text{Sn} = 9 : 1$) выше, чем пленок Fe_2O_3 . Характер температурной зависимости проводимости пленок $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ($\text{Fe} : \text{Sn} = 9 : 1$) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ практически одинаков.

При 100 и 500 °C проводимость пленок $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ($\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 9, 1 : 1$) практически одинакова. Однако характер изменения проводимости пленок в интервале между указанными температурами различен. В случае пленок с $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 9$ в интервале 100–200 °C изменение проводимости практически не происходит, а при дальнейшем повышении температуры до 500 °C проводимость равномерно увеличивается. В случае же пленок с $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 1$ максимальное изменение проводимости наблюдается при 100–200 °C. Оба рассматриваемых образца содержат фазу твердого раствора Fe(III)-SnO_2 . Электропроводность SnO_2 обусловлена присутствием однозарядных кислородных вакансий. Ионы Fe(III) , замещая Sn(IV) в узлах кристаллической решетки

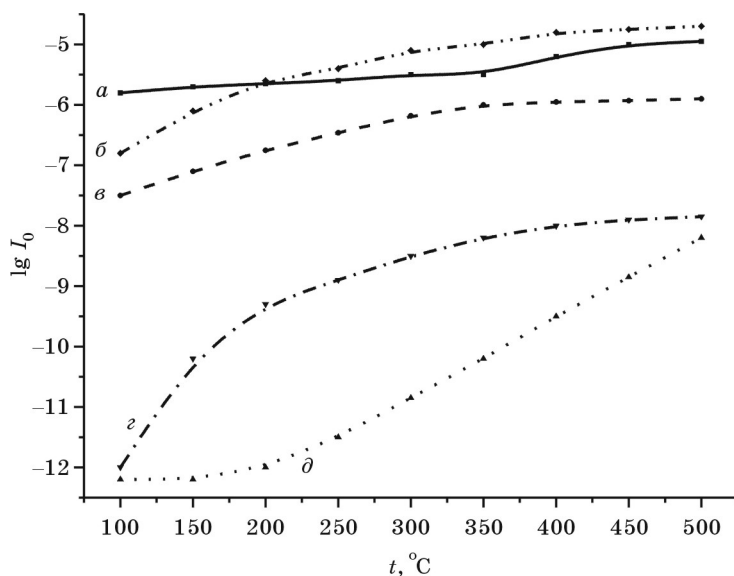


РИС. 2. Температурная зависимость электропроводности тонких пленок:

а — SnO_2 , б — $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (Fe : Sn = 9 : 1), в — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,
г — $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (Fe : Sn = 1 : 1), д — $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (Fe : Sn = 1 : 9)

SnO_2 , действуют как акцепторы электронов, тем самым уменьшая концентрацию носителей. Связанные в ассоциаты $[\text{Fe}^{3+}\text{-V}_\text{O}]$ ионы Fe(III) в SnO_2 не участвуют в электронном обмене. Как следует из данных ЭПР, они не участвуют и в адсорбции газов (NO_2). Для активации электронов и снижения сопротивления в случае твердого раствора Fe(III)– SnO_2 требуется повышение температуры до 450–500 $^\circ\text{C}$.

Образец $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ с Fe : Sn = 1 : 1, как отмечено выше, наряду с фазой твердого раствора Fe(III)– SnO_2 , содержит высокодефектную аморфную фазу Fe_2O_3 . Высокодисперсные частицы золь гидроксидов железа и олова характеризуются высокой реакционной способностью и при нагревании вступают во взаимодействие друг с другом. Вероятно, на поверхности раздела фаз Fe_2O_3 и SnO_2 имеет место взаимодействие с образованием связей Sn–OH–Fe и Sn–O–Fe, что приводит к снижению сопротивления контактов и повышению проницаемости барьеров.

При измерении на постоянном токе электропроводность тонких полупроводниковых пленок определяется преимущественно поверхностной проводимостью. Поверхностный слой аморфной фазы Fe_2O_3 , легированной Sn(IV), обеспечивает более высокую проводимость пленок $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (Fe : Sn = 1 : 1) по сравнению с $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (Fe : Sn = 1 : 9). Введение Sn(IV) в Fe_2O_3 должно приводить к увеличению концентрации свободных носителей заряда и увеличению проводимости, что и наблюдается в случае пленок $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (Fe : Sn = 9 : 1) со структурой твердого раствора замещения Sn(IV)– $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ с различным соотношением компонентов и разной структурой характеризуются неодинаковой чувствительностью к веществам,

обладающим окислительными (NO_2) и восстановительными ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) свойствами (рис. 3, 4). Пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ($\text{Fe} : \text{Sn} = 9 : 1$) имеют минимальную чувствительность как к NO_2 , так и к $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Максимальной чувствительностью к NO_2 характеризуются тонкие пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ($\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 1$). При этом в области низких температур (100°C) NO_2 действует не как акцептор, а как донор электронов. Это может быть связано с тем, что до 150°C электропроводность $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ определяется присутствием на оксидной поверхности ОН-групп, которые десорбируются при $150\text{--}400^\circ\text{C}$. Следует отметить, что максимум выходного сигнала на NO_2 тонкопленочных сенсоров $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ всех составов достигается при температурах, при которых наблюдается максимальное изменение сопротивления пленок на воздухе. В случае толстопленочных сенсоров максимальный выходной сигнал на пары этанола во влажной атмосфере имеют пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ($\text{Fe} : \text{Sn} = 9 : 1$), представляющие собой, как указано выше, твердый раствор $\text{Sn(IV)}-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Такие пленки превосходят по чувствительности к этанолу как SnO_2 , так и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (см. рис. 4).

Детектирование этанола на поверхности композита $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, по-видимому, протекает по механизму окислительного дегидрирования. В системе со структурой твердого раствора $\text{Sn(IV)}-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеются центры адсорбции двух типов – Sn(IV) и Fe(III) , различающиеся по активности в реакциях превращения этанола по окислительно-восстановительному и кислотно-основному механизмам.

Центры Sn(IV) катализируют процесс дегидрирования этанола. Низкая энергия связи кислорода в Fe_2O_3 и повышенная по сравнению с SnO_2 основность благоприятствуют доокислению промежуточных продуктов превращения этанола на центрах Fe(III) , тем самым увеличивая выходной сигнал сенсоров. В высокодисперсной структуре $\text{Sn(IV)}-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обеспечивается эффективный обмен электронов между катионами: $\text{Fe(III)} \leftrightarrow \text{Fe(II)}$.

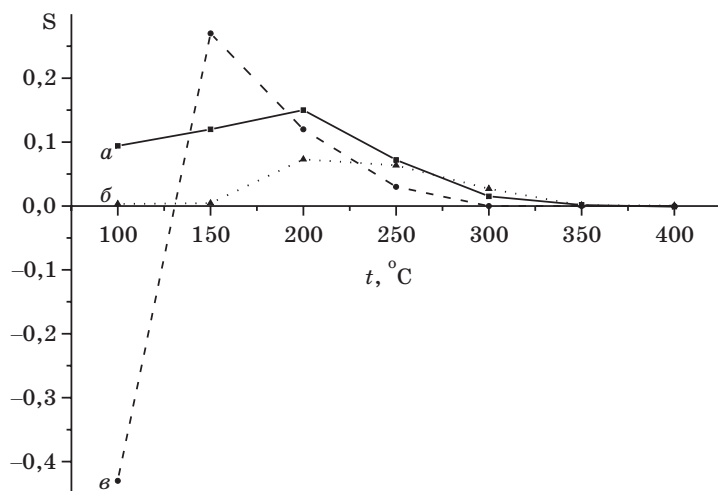


РИС. 3. Зависимость выходного сигнала (S) на NO_2 (1 ppm) тонкопленочных сенсоров от рабочей температуры:
 a – $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ($\text{Fe} : \text{Sn} = 9 : 1$), б – $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ($\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 9$),
 в – $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ($\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 1$)

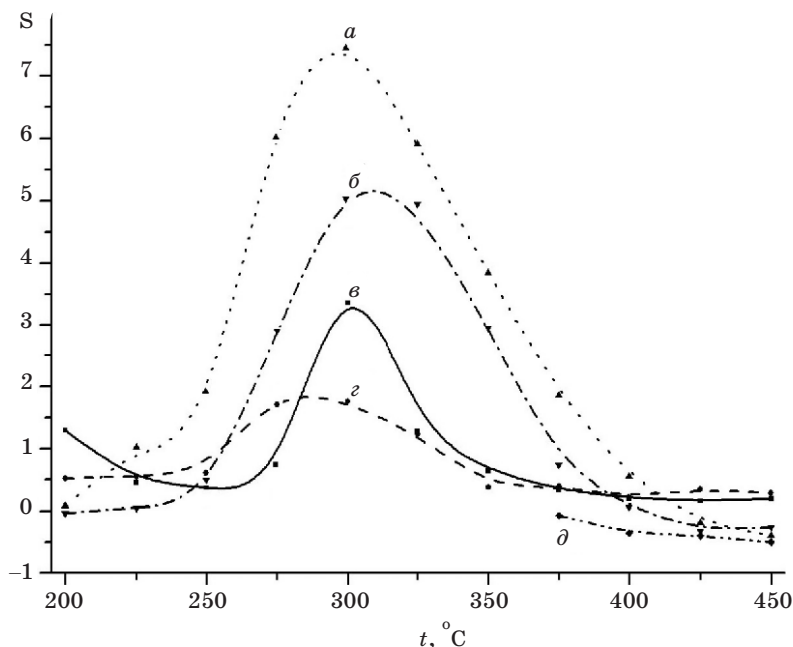


РИС. 4. Зависимость выходного сигнала (S) на пары этанола (0,025 %) толсто пленочных сенсоров от рабочей температуры:
a – $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (Fe : Sn = 9 : 1), *б* – $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (Fe : Sn = 1 : 1), *в* – SnO_2 ,
г – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, *д* – $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (Fe : Sn = 1 : 9)

Из представленных результатов следует, что газочувствительные и электрофизические свойства тонких и толстых пленок $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ зависят от состояния в них Fe(III). Изолированные ионы Fe(III), расположенные в узлах кристаллической решетки SnO_2 , существенно снижают проводимость пленок SnO_2 и их чувствительность как к окислительным (NO_2), так и к восстановительным ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) газовым средам. Высокая чувствительность к NO_2 композита $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (Fe : Sn = 1 : 1) обусловлена присутствием в нем высокодисперсной аморфной фазы Fe_2O_3 . Нанокompозит $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ со структурой твердого раствора Sn(IV) в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ характеризуется высокой чувствительностью к этанолу благодаря наличию в системе центров адсорбции двух типов, различающихся активностью в окислительно-восстановительных и кислотно-основных реакциях.

3. СТРУКТУРА И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$

В качестве газочувствительных материалов тонкопленочных сенсоров были испытаны нанокompозиты $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, различающиеся соотношением Fe : In и методом синтеза.

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ с Fe : In = 9 : 1, полученный методом СОГ с использованием Fe(III), после прокаливании при 300 °C, является высокодисперсным и рентгеноаморф-

ным (табл. 3). С повышением температуры прокаливания формируется тригональная фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и кубическая фаза In_2O_3 ($\text{C-In}_2\text{O}_3$). При соотношении $\text{Fe} : \text{In} = 1 : 1$ первоначально кристаллизуются $\text{C-In}_2\text{O}_3$, а Fe_2O_3 после прокаливания при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ является рентгеноаморфным. Параметры элементарной ячейки $\text{C-In}_2\text{O}_3$ значительно меньше, а $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – больше, чем стандартные значения. Это означает, что присутствующие в образце фазы являются твердыми растворами замещения In(III) в Fe_2O_3 и Fe(III) в In_2O_3 .

При синтезе композитов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ с использованием Fe(II) в условиях СОГ образуется не $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Присутствие In(III) не способствует формированию $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. И только при смешении зольей Fe(OH)_2 и In(OH)_3 после прокаливания при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ формируется $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При повышении температуры прогрева ($500\text{--}800^\circ\text{C}$) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ переходит в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Таблица 3

Фазовый состав и размер кристаллитов (d) композитов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$
в зависимости от температуры прокаливания

| Образец | 300 °C | | 400 °C | 500 °C | 800 °C |
|--|---|---------------|---|---|---|
| | Фаза | d , нм | Фаза | Фаза | Фаза |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (9 : 1) Fe(III) , СОГ | Аморфн. | – | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{C-In}_2\text{O}_3$ | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{C-In}_2\text{O}_3$ |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (1 : 1) Fe(III) , СОГ | $\text{C-In}_2\text{O}_3$ | 8 | $\text{C-In}_2\text{O}_3$ | $\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (9 : 1) Fe(II) , СОГ | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 8×15 | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{C-In}_2\text{O}_3$ | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{C-In}_2\text{O}_3$ |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (1 : 1) Fe(II) , СОГ | $\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 15–20 5–6 | $\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (9 : 1) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, смешение | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 10 | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{C-In}_2\text{O}_3$ | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{C-In}_2\text{O}_3$ |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (1 : 1) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, смешение | $\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 7–8 | $\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{C-In}_2\text{O}_3$ |

Установлено, что нанокompозиты $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, указанные в табл. 4, характеризуются неодинаковой газовой чувствительностью. Как и в случае $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, максимальной чувствительностью к NO_2 обладает $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ с $\text{Fe} : \text{In} = 1 : 1$, представляющий собой твердый раствор Fe(III) в $\text{C-In}_2\text{O}_3$ с наноразмерными включениями аморфной фазы Fe_2O_3 .

Благодаря изменению структуры нанокompозитов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ достигнуто значительное различие в чувствительности тонких пленок $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ к O_3 и NO_2 .

Образец $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (9 : 1), полученный смешением гидроксидов In(III)-Fe(II) , содержащий $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, имеет высокую чувствительность к O_3 , а образец $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (9 : 1), полученный методом СОГ, – к NO_2 (рис. 5).

Таблица 4

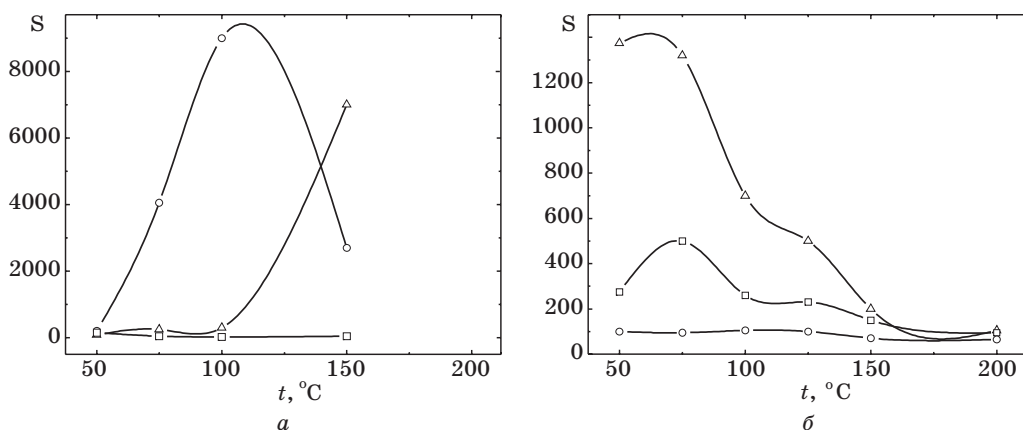
Газочувствительные характеристики тонкопленочных сенсоров
на основе нанокompозитов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$

| Композит | $t, ^\circ\text{C}$ | Детектируемый газ | Концентрация, ppm |
|---|---------------------|---------------------------------|-------------------|
| $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (9 : 1), Fe(II) | 135 | O_3 | 0,060 |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (9 : 1), Fe(II) | 70–100 | NO_2 | 0,5 |
| $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (1 : 1), Fe(II) | 70–100 | NO_2 | 0,5 |
| | 300 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 50 |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (1 : 1), Fe(III) | 300 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 50 |

По чувствительности к O_3 и NO_2 и величине выходного сигнала тонкопленочные сенсоры $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ превосходят ранее разработанные тонкопленочные сенсоры на основе $\text{In}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ [12] и $\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ [17].

В табл. 5 сопоставлены значения выходных сигналов на NO_2 исследованных тонкопленочных сенсоров на основе различных оксидов. Зависимости выходных сигналов сенсоров на основе оксидов различных металлов на NO_2 от рабочей температуры приведены на рис. 6. Рассматриваемые тонкопленочные сенсоры $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ не чувствительны к CH_4 , NH_3 и низким концентрациям CO (50 ppm). В температурной области оптимального детектирования O_3 и NO_2 они не чувствительны и к парам спиртов (этанола, метанола). Оптимальная температура детектирования паров этанола и метанола тонкопленочными сенсорами $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ – 250–350 $^\circ\text{C}$, NO_2 – 70–100 $^\circ\text{C}$, O_3 – 70–150 $^\circ\text{C}$.

Индивидуальные оксиды Fe_2O_3 и In_2O_3 имеют невысокие выходные сигналы на пары этанола и метанола при их низкой концентрации. Однако при наличии

РИС. 5. Температурная зависимость выходного сигнала (S) тонкопленочных сенсоров на основе In_2O_3 и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ на:а – O_3 (200 ppb), б – NO_2 (5 ppm);○ – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (9 : 1)/ In_2O_3 , △ – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (9 : 1)/ In_2O_3 , □ – In_2O_3

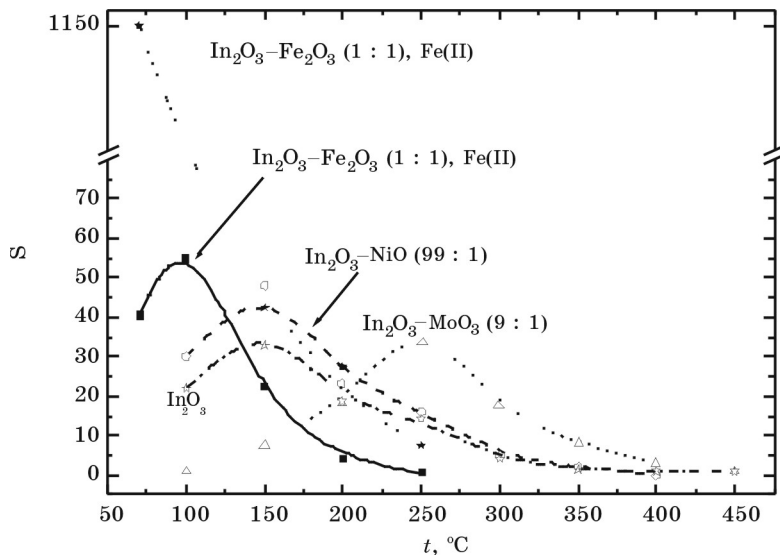


РИС. 6. Температурная зависимость выходного сигнала (S) тонкопленочных сенсоров на основе различных оксидов и оксидных систем на NO_2 (1 ppm)

контакта фаз Fe_2O_3 и In_2O_3 в виде двух тонкопленочных слоев $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ или двухфазной системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ выходной сигнал на пары этанола существенно возрастает (рис. 7). По величине выходного сигнала тонкопленочных сенсоров на этанол образцы различного состава и структуры располагаются в ряд:

$$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3 (1:1) > \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3 (9:1) > \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \text{In}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3.$$

Таблица 5

Максимальные выходные сигналы (S_{max}) тонкопленочных сенсоров на основе различных оксидов и оксидных систем на NO_2 (1 ppm)

| Образец | S_{max} | t , °C |
|---|------------------|----------|
| In_2O_3 | 30 | 150 |
| $\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ (99 : 1) | 40 | 150 |
| $\text{In}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ (9 : 1) | 35 | 250 |
| $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1 : 1) | 50 | 100 |
| $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1 : 1), Fe(II) | 1150 | 70 |
| SnO_2 | 15 | 100 |
| $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$ (3 : 1) | 5 | 100 |

По чувствительности к парам этанола тонкопленочные сенсоры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (1 : 1) значительно превосходят разработанные нами ранее селективные сенсоры этанола на основе $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$ [11], а также рассмотренные вы-

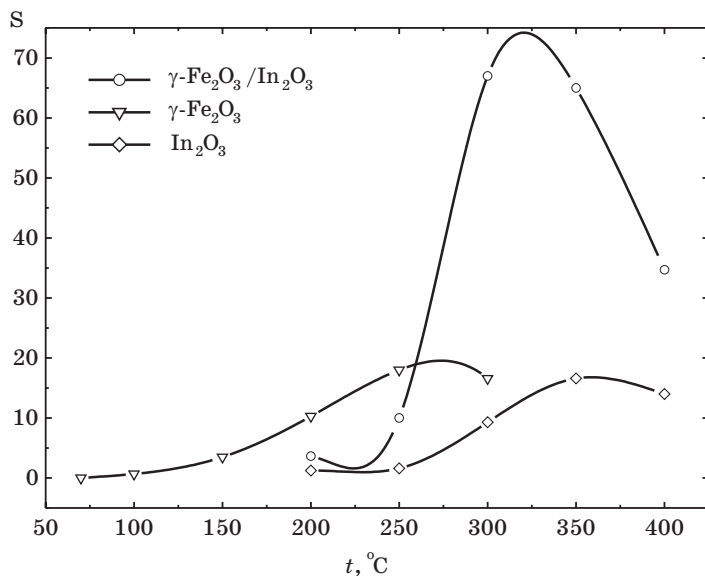


РИС. 7. Температурная зависимость выходного сигнала (S) сенсоров на этанол на основе пленок индивидуальных оксидов и двойного слоя $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$

ше $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$. В табл. 6 сопоставлены характеристики на этанол исследованных тонкопленочных сенсоров на основе Fe_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 и MoO_3 .

Ранее [18] на основании результатов анализа продуктов десорбции этанола с замещенным в ОН-группе атомом Н на D с поверхности SnO_2 и $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ сделано заключение, что процесс детектирования этанола металлооксидными сенсорами включает как стадии обратимых окислительно-восстановительных превращений, так и кислотно-основного взаимодействия.

Таблица 6

Максимальные выходные сигналы (S_{\max}) на пары этанола (500 ppm) тонкопленочных сенсоров на основе оксидов различных металлов

| Сенсор | S_{\max} | t , °C |
|--|------------|----------|
| In_2O_3 | 15 | 350 |
| $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ | 165 | 300 |
| SnO_2 | 30 | 400 |
| $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$ | 80 | 300 |

Предложенная схема процесса детектирования представлена на рис. 8. Высокая чувствительность образцов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ к этанолу может быть объяснена их высокой каталитической активностью в реакциях окислительного дегидрирования спиртов [19].

Относительной мерой каталитической активности оксида металла в реакциях окисления-восстановления может быть энергия отщепления атома кислорода от поверхности оксида без изменения его фазового состояния. Чем

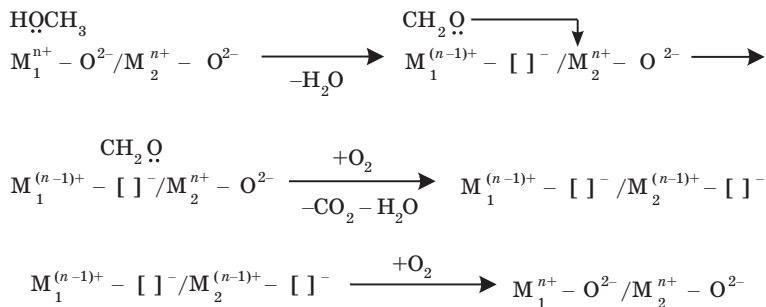
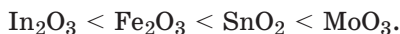


РИС. 8. Схема процесса окисления молекулы спирта на границе двух фаз на примере метанола

меньше энергия связи М–О, тем выше активность оксида в реакциях каталитического окисления.

Активность оксидов как катализаторов в кислотно-основных реакциях зависит от электроотрицательности катионов M^{n+} : $\chi = \chi_0(2n + 1)$, где χ – электроотрицательность по Полингу. Электроотрицательность учитывает активность лююсовских центров в оксидах. По возрастанию электроотрицательности и энергии связи М–О изученные газочувствительные оксиды располагаются в ряд:



Высокий выходной сигнал на этанол сенсоров на основе Fe₂O₃/In₂O₃ может быть связан с высокой каталитической активностью компонентов в реакциях как окисления, так и кислотно-основного взаимодействия.

В случае оксидов металлов с высокой энергией связи М–О (МоО₃) возможно только парциальное окисление веществ, в частности парциальное окисление спиртов. В случае МоО₃ доокисление промежуточных продуктов превращения спиртов невозможно, поэтому величина выходного сигнала сенсоров SnO₂-МоО₃ на этанол значительно ниже, чем сенсоров Fe₂O₃-In₂O₃ и Fe₂O₃-SnO₂ [20]. Однако в случае МоО₃ достигается высокая селективность по отношению к C₂H₅ОН в присутствии других восстановительных газов, в частности СН₄, СО. При детектировании СН₄ и СО требуется глубокое окисление молекул.

Образцы α-Fe₂O₃-In₂O₃, синтезированные совместным осаждением In(III)-Fe(III) и In(III)-Fe(II), после прогрева при 600–800 °С имеют одинаковый фазовый состав. Однако после прогрева при 300 °С структура, дисперсность и состояние Fe(III) в образцах различаются. Это различие в структуре приводит к неодинаковым газочувствительным свойствам образцов.

Тонкие пленки α-Fe₂O₃-In₂O₃, полученные из СОГ In(III)-Fe(II), обладают высокой чувствительностью к NO₂. Как и в случае Fe₂O₃-SnO₂, максимальный выходной сигнал на NO₂ характерен для нанокompозита α-Fe₂O₃-In₂O₃ (1 : 1), состоящего из фазы твердого раствора Fe(III)-С-In₂O₃ с нановключениями аморфного Fe₂O₃. Присутствием аморфной фазы обеспечивается высокая чувствительность пленок к детектируемым газам.

Тонкие пленки α-Fe₂O₃-In₂O₃, полученные из СОГ In(III)-Fe(III), обладают значительно более низкой чувствительностью к NO₂ и парам спирта, чем пленки, полученные из СОГ In(III)-Fe(II).

Методами ЯГР, ЭПР и ИК-спектроскопии выявлены различия в структуре образцов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, синтезированных совместным осаждением In(III)-Fe(III) и In(III)-Fe(II) .

Образцы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (9 : 1, 1 : 1), полученные из In(III)-Fe(III) , являются рентгеноаморфными и высокодисперсными. По данным ЯГР-спектроскопии в них отсутствует магнитная упорядоченность (рис. 9). Для Fe_2O_3 в таких образцах характерно суперпарамагнитное состояние. Это явление наблюдается в случае высокодефектных частиц Fe_2O_3 размерами 3–4 нм.

Образцы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (9 : 1, 1 : 1), полученные из In(III)-Fe(II) после прокаливания при 300 °С, являются кристаллическими и состоят из частиц более крупных размеров, чем аналогичные образцы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, синтезированные из In(III)-Fe(III) (см. табл. 3). В образце $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, полученном соосаждением In(III)-Fe(II) , наблюдается некоторое магнитное упорядочение (см. рис. 9).

По данным ЯГР-спектроскопии выделяется три состояния Fe(III) , различающихся симметрией координационного окружения (табл. 7). Параметры ЯГР-спектров (δ , Δ , B) в таком образце отличаются от тех, которые характерны для объемной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Большая часть Fe(III) (78 %) имеет магнитные характеристики, в наибольшей степени соответствующие фазе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Результаты ЯГР-спектроскопии подтверждаются данными ЭПР и ИК-спектроскопии [21].

В ИК-спектрах образцов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, синтезированных из In(III)-Fe(II) , наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний связей Fe-O и $\text{Fe-O}\cdots\text{Fe}$, которые могут быть отнесены к тетрагональной $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и кубической $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазам. Тетрагональная фаза $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ может формироваться из аморфных или кристаллических гидроксидов Fe(III) при прокаливании до 600 °С. Кубическую и тетрагональную фазы Fe_2O_3 можно рассматривать как промежуточные фазы на пути перехода от гидроксида Fe(III) , в котором Fe(III) находится в окружении O^{2-} и OH^- в кубической симметрии, к гексагональной плотнейшей упаковке, характерной для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Таблица 7

Параметры ЯГР-спектров* железосодержащих образцов, прокаленных при 300 °С

| Образец | δ , мм/с | | Δ , мм/с | B , Т |
|---|-----------------|------|-----------------|---------|
| | | | | |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (9 : 1), Fe(II) | 0,38 | 78 % | 0,08 | 50,7 |
| | 0,53 | 15 % | 0 | 0 |
| | 0,22 | 7 % | 0,69 | 0 |
| $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (9 : 1), Fe(II) | 0,33 | | 0,02 | 48,6 |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (1 : 1), Fe(II) | 0,35 | | 0,03 | 49,3 |
| $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 0,34 | | -0,03 | 49,1 |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (аморфн.) | 0,39 | | 0,09 | 50,7 |
| $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (стандарт) | 0,34 | | -0,05 | 49,6 |
| | 0,45–0,55 | | -0,1 | 50,5 |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (стандарт) | 0,47 | | 0,24 | 51,8 |
| | 0,38 | | 0,12 | 51,5 |
| | 0,48–0,54 | | 0,20 | 51,7 |

* Спектры записаны при 298 К.

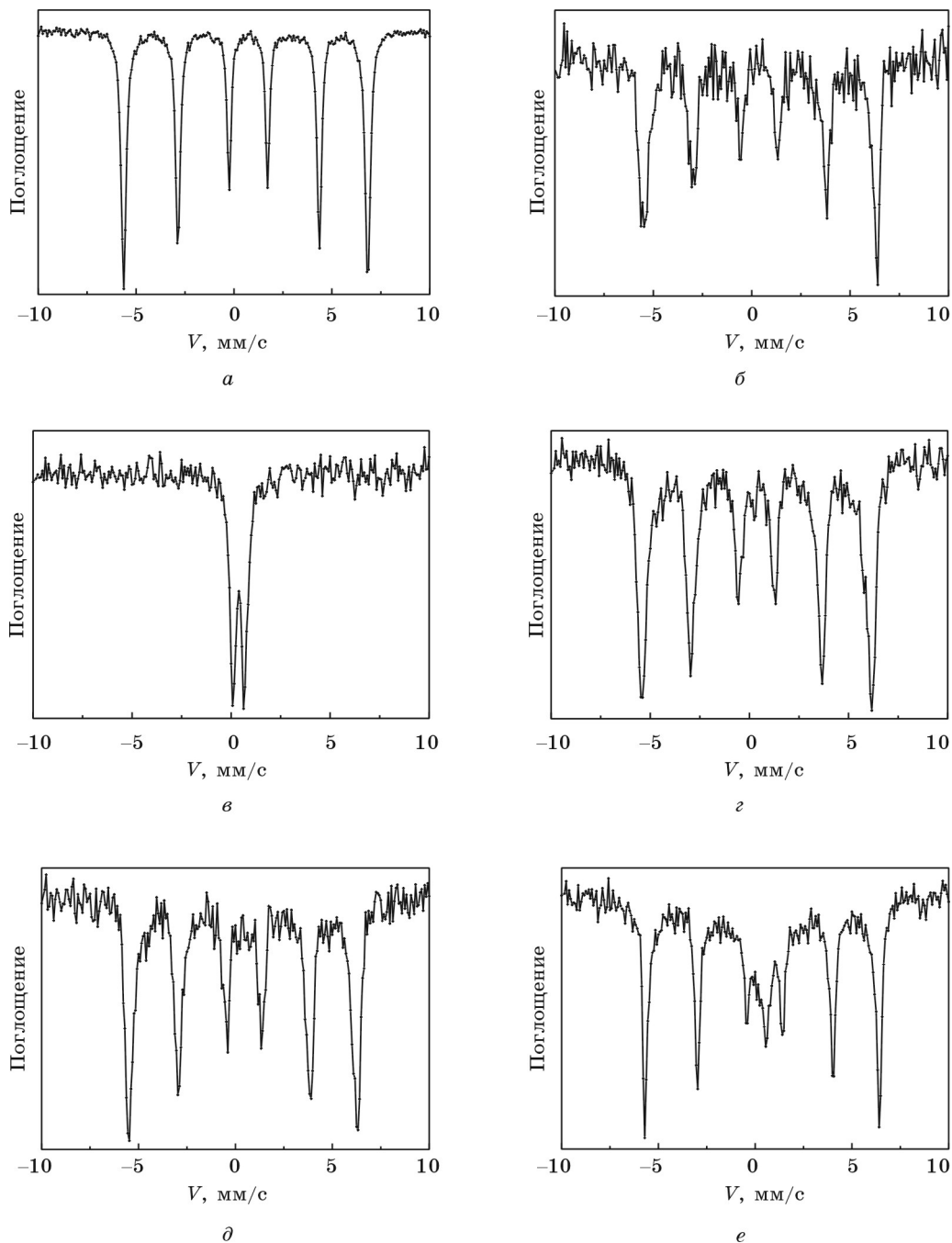


РИС. 9. ЯГР-спектры железосодержащих образцов, записанные при 298 К:
a – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (стандартного образца); *б* – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; *в* – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (9 : 1), Fe(III);
г – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (9 : 1), Fe(II); *д* – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (1 : 1), Fe(III); *е* – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (9 : 1), Fe(II)

В спектрах ЭПР образцов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ могут быть зафиксированы состояния Fe(III) в координационных окружениях ромбической, аксиальной и кубической симметрии [22]. Неоднородность координационного окружения Fe(III) , а также наличие искажений симметрии в виде кислородных вакансий обеспечивают высокую чувствительность $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ к NO_2 . Адсорбция молекул NO_2 происходит, как следует из данных ЭПР, на участках высокодисперсной фазы Fe_2O_3 . Ионы Fe(III) , изолированно расположенные в узлах кристаллической решетки In_2O_3 , не участвуют в адсорбции NO_2 и O_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных результатов следует, что газочувствительные свойства химических сенсоров на основе композитов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ существенным образом зависят от их дисперсности и структурно-фазового состояния. Золь-гель метод синтеза коллоидных растворов гидроксидов металлов обеспечивает получение композитов в наноразмерном состоянии при термической дегидратации. Структурно-химическое состояние композитов может регулироваться путем изменения условий синтеза коллоидных растворов, соотношения компонентов и условий термообработки.

Выявленные различия в газовой чувствительности нанокompозитов разной структуры позволяют надеяться на возможность селективного определения газов (NO_2 , O_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в различных газоздушных смесях, что делает нанокompозиты $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ весьма перспективными газочувствительными материалами химических сенсоров. По чувствительности к указанным веществам разработанные тонкопленочные сенсоры на основе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ превосходят известные ранее сенсоры на основе In_2O_3 , легированного NiO , MoO_3 .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке международных программ INTAS (проект № 2000-0066) и COPERNICUS-II (проект GASMOH).

ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов В. В., Браницкий Г. А. Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Мн., 1998. С. 293.
2. Ивановская М. И. // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем: Тр. конф., посвященной 100-летию со дня рождения акад. Н. Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 144.
3. Ивановская М. И. // Избранные научные труды Белорусского государственного университета: В 7 т. Мн., 2001. Т. 5. С. 242.
4. Ivanovskaya M. I., Bogdanov P. A., Orlik D. R. et al. // Thin Solid Films. 1997. Vol. 296. P. 41.
5. Gurlo A., Ivanovskaya M., Pfau A. et al. // Thin Solid Films. 1997. Vol. 307. P. 288.
6. Ivanovskaya M. // Electron Technology. 2000. Vol. 33. P. 108.
7. Ivanovskaya M., Bogdanov P., Gurlo A. // Proc. VIII Intern. Meeting on Chemical Sensors. Basel. 2000. P. 94.
8. Ivanovskaya M., Bogdanov P. // Sensors and Actuators. B. 1998. Vol. 53. P. 44.
9. Ivanovskaya M., Lutynskaya E., Bogdanov P. // Sensors and Actuators. B. 1998. Vol. 48. P. 388.

10. *Ivanovskaya M., Gurlo M., Bogdanov P.* // *Sensors and Actuators*. В. 2001. Vol. 77. P. 264.
11. *Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G.* et al. // *Ibid*. P. 268.
12. *Gurlo A., Bârsan N., Ivanovskaya M.* et al. // *Sensors and Actuators*. В. 1998. Vol. 47. P. 92.
13. *Ивановская М. И., Орлик Д. Р.* // *Ж. физ. химии*. 1995. Т. 69, № 10. С. 1827.
14. *Свиридов В. В.* // *Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем: Тр. конф., посвященной 100-летию со дня рождения акад. Н. Ф. Ермоленко*. Мн., 2000. С. 121.
15. *Чибирова Ф. Г., Гутман Е. Е.* // *Ж. физ. химии*. 2000. Т. 74, № 9. С. 1555.
16. *Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G., Sberviglieri G.* // *Sensors and Actuators*. В. 2000. Vol. 68. P. 344.
17. *Bogdanov P., Ivanovskaya M., Comini E.* et al. // *Sensors and Actuators*. В. 1999. Vol. 57, P. 153.
18. *Ivanovskaya M., Kotsikau D., Orlik D.* Et al. // *Proc. Intern. Workshop on New Developments on Sensors for Environmental Control*. S. Cesarea Terme. 2002. P. 96.
19. *Kotsikau D., Ivanovskaya M., Faglia G., Nelli P.* // *Ibid*. P. 97.
20. *Ivanovskaya M., Kotsikau D., Faglia G., Nelli P.* // *Eurosensors-XVI: Proc. 16th Europ. Intern. Conf. on Solid State Transducers*. Prague, 2002. P. 1023.
21. *Ивановская М. И., Свиридов В. В., Котиков Д. А., Иркаев С. М.* // *Тр. VII Всерос. совещ. по высокотемпературной химии силикатов и оксидов*. СПб., 2002. С. 191.
22. *Ивановская М. И., Котиков Д. А., Орлик Д. Р., Иркаев С. М.* // *Наноструктурные материалы-2002: Тр. 2-го научн.-техн. семинара*. М., 2002. С. 124.