

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.882

СИНТЕЗ И ХЕМОРЕЗИСТИВНЫЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО Nb₂O₅, ДОПИРОВАННОГО ТИТАНОМ

© 2021 г. А. С. Мокрушин^{а, *}, Н. П. Симоненко^а, Т. Л. Симоненко^а,
Е. П. Симоненко^а, В. Г. Севастьянов^а, Н. Т. Кузнецов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: artiom.nano@gmail.com

Поступила в редакцию 29.03.2021 г.

После доработки 07.04.2021 г.

Принята к публикации 10.04.2021 г.

Методом программируемого осаждения синтезированы наноматериалы Nb₂O₅–TiO₂, содержащие 0, 5 и 10 мол. % диоксида титана. Полученные продукты охарактеризованы современными физико-химическими методами. Наноматериалы Nb₂O₅–TiO₂ имеют кристаллическую структуру орторомбической Т-фазы Nb₂O₅. Индивидуальный оксид ниобия образован наночастицами со средним размером 15 ± 3 нм, при увеличении содержания TiO₂ наблюдаются микроструктурные изменения. Для полученных покрытий Nb₂O₅–TiO₂ изучен комплекс хеморезистивных газочувствительных свойств. Из всех анализируемых газов наибольшая чувствительность зафиксирована к кислороду и сероводороду. Показано, что наибольшей чувствительностью к O₂ и H₂S обладает образец с содержанием 5% TiO₂, что объясняется образованием дополнительных кислородных вакансий.

Ключевые слова: оксид ниобия, диоксид титана, газовый сенсор, кислород, сероводород

DOI: 10.31857/S0044457X21090063

ВВЕДЕНИЕ

Оксид ниобия является не таким традиционным и тривиальным материалом для хеморезистивных газовых сенсоров, как, например, SnO₂ [1–5] или ZnO [6–10]. По данным обзора 2020 г. [11], Nb₂O₅ не входит даже в первую десятку наиболее широко используемых полупроводниковых оксидов металлов, которые находят применение в составе полупроводниковых газовых сенсоров (metal oxide sensors – MOS). Тем не менее имеющиеся публикации [12–17] показывают высокий потенциал использования данного материала для детектирования различных газов-аналитов, что связано с особенностями его структуры.

Пентаоксид ниобия, как известно, является широкозонным полупроводником *n*-типа ($E_g = 3.1–5.3$ эВ в зависимости от типа решетки [18]) с сильной нестехиометрией по кислороду [19, 20] и большим количеством дефектов, в частности кислородных вакансий (V_o^{**}), в кристаллической решетке [21, 22]. Свойства полупроводника *n*-типа позволяют использовать его для детектирования различных газов: водорода [17, 23], этанола [15, 16], NO₂ [13], CO и NH₃ [24, 25], а наличие кислородных вакансий делает его перспективным сенсором к кислороду [26–28].

Одним из эффективных методов улучшения газочувствительных свойств индивидуальных рецепторных наноматериалов является создание нанокompозитов на их основе с другими полупроводниковыми оксидами [29, 30]. Введение допанта может улучшать чувствительность к тому или иному газу-аналиту за счет увеличения каталитической активности, а также создания *n–n*- или *p–n*-гетероперехода (в зависимости от типа проводимости допанта) [31–33]. Получение твердых растворов позволяет увеличить дефектность наноматериалов [34] и, как следствие, чувствительность к определенным газам. Механизм детектирования кислорода сильно отличается от других газов и сводится к гетерофазной реакции между молекулами газа и кислородными вакансиями в поверхностном и приповерхностном слое чувствительного материала [35, 36]. Ранее нами было показано, что получение твердых растворов является эффективным инструментом увеличения комплекса газочувствительных свойств при детектировании кислорода [37–41].

Наноматериалы Nb₂O₅–TiO₂ являются перспективными рецепторными покрытиями как для детектирования кислорода [28, 42, 43], так и при определении других газов-аналитов, о чем свидетельствуют единичные публикации, посвященные изучению их газочувствительных свойств. В рабо-

те [44] использовано совместное распыление для получения на подложке SiO_2/Si тонкой пленки, состоящей из микросфер $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$, в результате чего были зафиксированы высокие отклики ($R/R_0 \sim 1.5\text{--}9.0$) на 1–500 м.д. СО при 350°C , а также изучено влияние допанта на чувствительность. Авторами [45] предложен метод электро-спиннинга для получения нанопроводов $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$, где за счет $n\text{-}n$ -перехода удалось зафиксировать высокий и селективный отклик на 100–2000 м.д. этанола при 250°C . Ранее нами была получена пленка индивидуального Nb_2O_5 из высокодисперсного порошка с высокой чувствительностью к кислороду и сероводороду при достаточно низких рабочих температурах [46].

Цель настоящей работы – изучение процесса синтеза нанокмозитов $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}x\text{TiO}_2$ (где $x = 0, 5, 10$ мол. %) и их газочувствительных хеморезистивных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На первом этапе получения наноматериалов $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}x\text{TiO}_2$ синтезированы гидролитически активные гетеролигандные прекурсоры – алкоксоацетилацетонаты ниобия и титана $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_x(\text{OR})_y]$, где $\text{M} = \text{Nb}^{5+}$ и Ti^{4+} . Так, опираясь на целевые составы продуктов в системе $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}x\text{TiO}_2$, где $x = 0, 5$ и 10 мол. % (далее по тексту образцы NT0, NT5 и NT10 соответственно), к раствору ранее синтезированного бутаоксида ниобия в n -бутаноле ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, ч. ч., Компонент-Реактив) в необходимом количестве добавляли тетрабутоксид титана ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$, ч. д. а., Acros Organics), затем для снижения избыточной гидролитической активности комплексов к каждому раствору добавляли хелатирующий агент – ацетилацетон ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, ч., Химмед). Для получения нанопорошков $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ применяли метод программируемого совместного осаждения гидроксидов металлов. К 50 мл растворов синтезированных комплексов $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_x(\text{OR})_y]$, где $\text{M} = \text{Nb}^{5+}$ и Ti^{4+} , с различным соотношением металлов при постоянном перемешивании добавляли 5%-ный водный раствор гидрата аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ос. ч., Экос-1) со скоростью 20 мкл/с до достижения pH 7. В результате наблюдали выпадение белого осадка, который отделяли от маточного раствора центрифугированием при скорости вращения 3500 об/мин с последующим трехкратным промыванием вещества дистиллированной водой. Далее осадок высушивали при температуре 100°C в течение 4 ч в сушильном шкафу в режиме конвекции, после чего измельчали в ступке и кристаллизовали путем термообработки на воздухе в выбранных условиях.

Для нанесения газочувствительных пленок $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}x\text{TiO}_2$ ($x = 0, 5$ и 10 мол. %) использовали метод трафаретной печати. Для этого применяли вязкую пасту, полученную в результате перетирания в ступке синтезированных порошков с органическим связующим – раствором терпениола в этилцеллюлозе. В качестве подложки использовали типовую модель [36, 39, 40, 47] – пластину из Al_2O_3 ($R_0 = 100$ нм) с нанесенными платиновыми встречно-штыревыми электродами и микронагревателем на оборотной стороне. Полученную пасту с помощью специального трафарета наносили на область датчика, где расположены встречно-штыревые электроды, далее пленку подвергали ступенчатой сушке при 50 и 100°C и последующей термообработке на воздухе в выбранных условиях.

Анализ термического поведения порошков проводили с использованием совмещенного ДСК/ДТА/ТГ-анализатора SDT-Q600 (TA Instruments) в Al_2O_3 -тиглях в токе воздуха (250 мл/мин) при температурах $20\text{--}1000^\circ\text{C}$, скорость нагревания составляла 10 град/мин.

Рентгенограммы оксидных порошков и покрытий записывали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в диапазоне углов 2θ $5^\circ\text{--}80^\circ$ с разрешением 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с. Средний размер кристаллитов, а также параметры кристаллических решеток полученных порошков рассчитывали с применением полнопрофильного анализа в TOPAS Software.

Морфологию и микроструктуру изучали с помощью трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss), совмещенной с приставкой для энергодисперсионного элементного анализа Oxford Instruments, и просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM-1011 с цифровой фотокамерой Orius SC1000W (ускоряющее напряжение 80 кВ). Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц проводили с помощью ПО ImageJ [48].

Измерения газочувствительных свойств проводили на специализированной прецизионной установке [47, 49]. Газовую среду в кварцевой ячейке создавали с помощью двух контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 100 и 200 мл/мин. Температуру сенсорного элемента регулировали с помощью встроенного платинового микронагревателя, предварительно откалиброванного с применением тепловизора Testo 868. Полученную пленку изучали на чувствительность к следующим газам-аналитам: O_2 , H_2 , CO , NH_3 , H_2S и NO_2 . В качестве источника анализируемых газов использовали соответствующие поверочные газовые смеси в воздухе, в качестве газа сравнения при детектировании кислорода – аргон (99.9995%), для других газов-аналитов – синтетический воздух.

Сопротивление оксидных пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 ГОм.

Отклики на кислород вычисляли по формуле:

$$S_1 = R_{O_2}/R_{Ar}, \quad (1)$$

где R_{O_2} – сопротивление оксидной пленки в среде с заданной концентрацией кислорода; R_{Ar} – сопротивление оксидной пленки в среде аргона.

Отклик на другие газы-аналиты вычисляли по формуле:

$$S_2 = R_{Air}/R, \quad (2)$$

где R_{Air} – сопротивление оксидной пленки в среде синтетического воздуха; R – в среде с заданной концентрацией газа-аналита. Для расчета отклика на NO_2 использовали обратное соотношение (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор условий термической обработки образцов с целью их кристаллизации сделан на основании данных ДСК/ДТА/ТГА. Как видно из рис. 1, термограммы всех порошков в рассматриваемом температурном диапазоне подобны. Для образца NT0 итоговая потеря массы при нагреве до температуры 1000°C составила 14.7%. При увеличении содержания TiO_2 до 5 и 10 мол. % наблюдается рост данного параметра до 21.0 и 21.4% соответственно. Основная потеря массы (до 14.0% для NT0 и до 20.0% для NT5 и NT10) для всех образцов заканчивается до температур $550\text{--}600^\circ\text{C}$. При относительно низких температурах (до $200\text{--}250^\circ\text{C}$) на кривых ДСК наблюдается достаточно интенсивный эндотермический эффект, связанный с десорбцией остаточного растворителя, удалением летучих органических примесей и разложением гидроксидов металлов. При более высоких температурах ($250\text{--}550^\circ\text{C}$) присутствуют широкие перекрывающиеся экзотермические эффекты, сопровождающиеся потерей массы, обусловленные деструкцией органических компонентов ксерогеля и выгоранием продуктов их пиролиза. Далее для всех порошков в относительно узком температурном диапазоне ($550\text{--}650^\circ\text{C}$) наблюдается появление интенсивного экзотермического эффекта, связанного с кристаллизацией оксидов. Данный процесс сопровождается ступенькой на кривой потери массы, увеличивающейся с повышением содержания TiO_2 , что можно отнести к окислению остаточного углерода в закрытых порах, к которому открывается доступ воздуха после формирования кристаллической решетки оксидов и связанной с этим трансформацией микроструктуры. Для образца NT0 (индивидуальный Nb_2O_5) максимум экзотермического эффекта находится при температуре 571°C , а для титансодержащих образцов

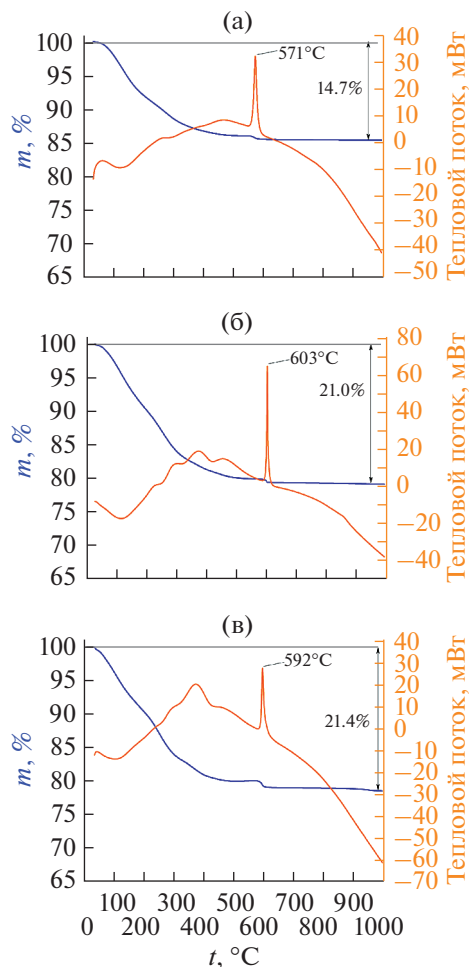


Рис. 1. Кривые ДСК/ТГА нагрева ниобий-титансодержащих ксерогелей в токе воздуха в интервале температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ для синтеза нанопорошков $Nb_2O_5\text{--}TiO_2$: NT0 (а), NT5 (б) и NT10 (в).

(NT5 и NT10) он смещается в область более высоких температур (до $590\text{--}603^\circ\text{C}$), что может свидетельствовать о повышении температуры кристаллизации при введении в состав формирующихся твердых растворов диоксида титана. На основании полученных данных можно сделать вывод, что длительной выдержки при температуре 600°C должно быть достаточно для кристаллизации и удаления остаточного углерода из состава образцов. Таким образом, с целью кристаллизации порошков были выбраны следующие условия термообработки: 600°C в течение 2 ч на воздухе.

Из рентгенограмм порошков $Nb_2O_5\text{--}TiO_2$ видно (рис. 2а), что все образцы NT0, NT5 и NT10 имеют характерный набор рефлексов [1] орторомбической Т-фазы (пр. гр. *Pbam*) с составом элементарной ячейки $Nb_{16.8}O_{42}$, что хорошо согласуется с кристаллографическими данными (PDF 01-071-0336). Рефлексы от каких-либо кристаллических примесей, в том числе титансодержа-

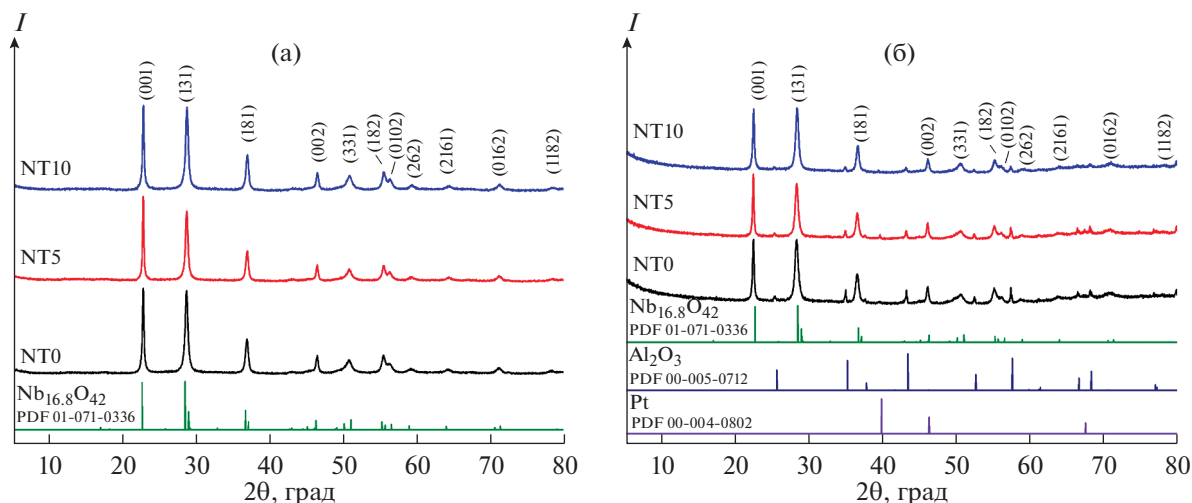


Рис. 2. Рентгенограммы полученных нанопорошков $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$ (а) и пленок (б).

щих фаз, для всех полученных нанопорошков не обнаружены. С использованием полнопрофильного анализа рассчитаны параметры кристаллических решеток нанопорошков $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$ (табл. 1). Рассчитанные значения параметров кристаллических решеток для всех образцов близки и находятся в пределах погрешности используемого метода расчета.

Рассчитанные параметры хорошо согласуются с имеющимися литературными данными для орторомбической Т-фазы Nb_2O_5 [1–4]. Отмечается, что с увеличением содержания диоксида титана в составе формирующегося твердого раствора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$ в целом наблюдается увеличение параметра a кристаллической решетки, но изменение параметров b и c имеет нелинейный характер.

Рентгенограммы пленок представлены на рис. 2б. Набор рефлексов чувствительных слоев $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$ совпадает с таковым для порошков соответствующего состава. Установлено, что помимо рефлексов орторомбической Т-фазы Nb_2O_5 (PDF 01-071-0336) [50–52] присутствуют дополнительные рефлексы, относящиеся к материалам

подложки: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [53] и Pt [54] (PDF 00-005-0712 и 00-004-0802 соответственно).

Элементный состав полученных нанопорошков изучен с применением энергодисперсионного элементного анализа (рис. 3). Как видно из EDX-спектров полученных нанопорошков $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$, для всех образцов присутствуют характерные пики, относящиеся к атомам ниобия и титана. При этом интенсивность последних растет с увеличением содержания TiO_2 в соответствующих порошках. Каких-либо примесей в составе исследуемых нанопорошков в ходе анализа не обнаружено. Ввиду отсутствия кристаллических фаз оксидов титана на рентгенограммах порошков всех составов можно предположить формирование твердых растворов $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$ целевого состава или присутствие аморфной фазы TiO_2 .

По данным сканирующей (СЭМ) (рис. 4) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 5), поверхность порошков $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$ представляет собой пористые агломераты, сформированные из ограненных частиц, что характерно для орторомбической Т-фазы [55]. Поверхность ин-

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки и фактор расхожимости (R_{wp}) полученных нанопорошков $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$

Номер образца	Содержание TiO_2 , мол. %	Параметры кристаллической решетки
NT0	0	$a = 6.2251(4)$, $b = 29.1889(8)$, $c = 3.9063(4)$ Å, $V = 709.79(7)$ Å ³ , $R_{\text{wp}} = 6.221$
NT5	5	$a = 6.2359(4)$, $b = 29.1588(4)$, $c = 3.9084(3)$ Å, $V = 710.68(8)$ Å ³ , $R_{\text{wp}} = 5.854$
NT10	10	$a = 6.2304(1)$, $b = 29.1837(8)$, $c = 3.9061(2)$ Å, $V = 710.24(3)$ Å ³ , $R_{\text{wp}} = 6.712$

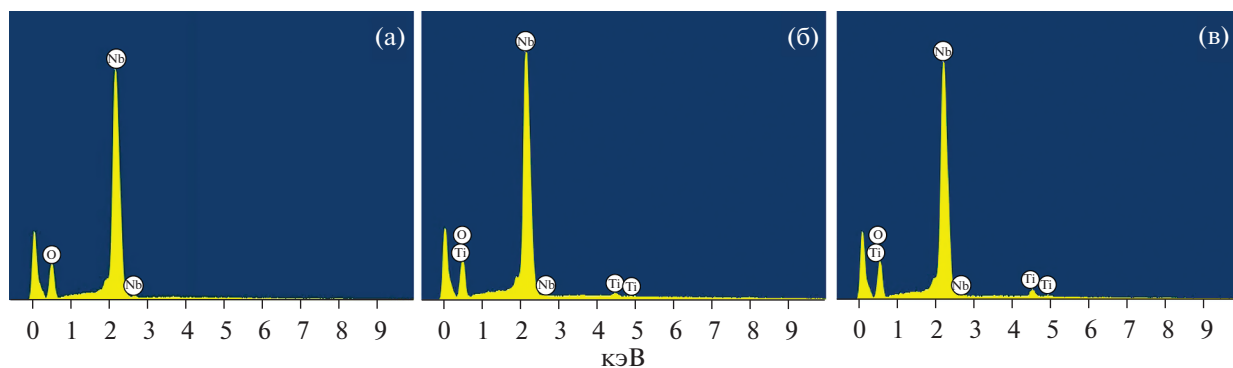


Рис. 3. EDX-спектры полученных нанопорошков NT0 (а), NT5 (б) и NT10 (в).

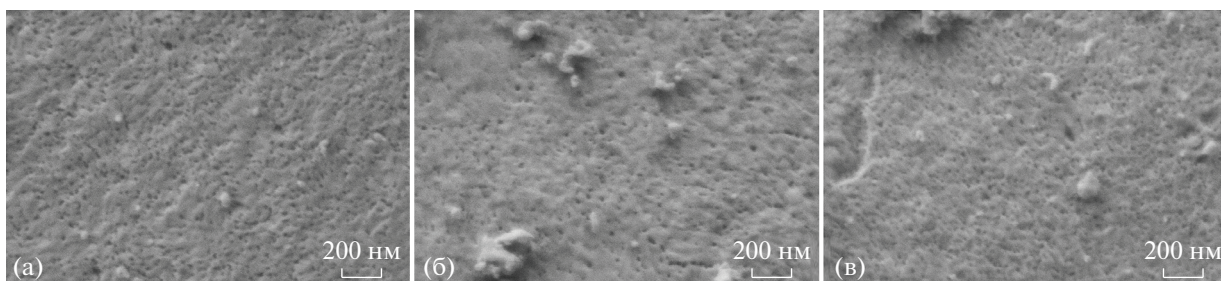


Рис. 4. Микроструктура нанопорошков (по данным СЭМ): NT0 (а), NT5 (б) и NT10 (в).

дивидуального Nb_2O_5 (рис. 4а) образована наночастицами со средним размером 15 ± 3 нм. Особенностью данного образца является наиболее высокая пористость агломератов, а средний размер пор при этом соизмерим с размерами наночастиц. Для титансодержащих порошков (рис. 4б, 4в) наблюдаются некоторые микроструктурные отличия. Так, при увеличении содержания TiO_2 уменьшается количество пор с образованием более плотных агломератов, тем не менее средний размер частиц для порошка NT5 сохраняется. Как видно по микрофотографиям ПЭМ (рис. 5в), образец NT10 состоит из агломератов размером 40–60 нм, которые образованы более мелкими частицами

порядка 4–6 нм. Таким образом, полученные порошки, по данным растровой электронной микроскопии, являются наноразмерными и обладают пористостью, которая зависит от химического состава и обеспечивает развитую поверхность.

На первом этапе изучения газочувствительных свойств наноматериалов $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$ исследована их селективность к наиболее практически значимым газам-аналитам. Отклики фиксировались по отношению к 2000 м.д. H_2 и к 100 м.д. CO , NH_3 , NO_2 и H_2S , а также к 1% O_2 при рабочих температурах 350–450°C с шагом 25°C. При более низких рабочих температурах электрическое сопротив-

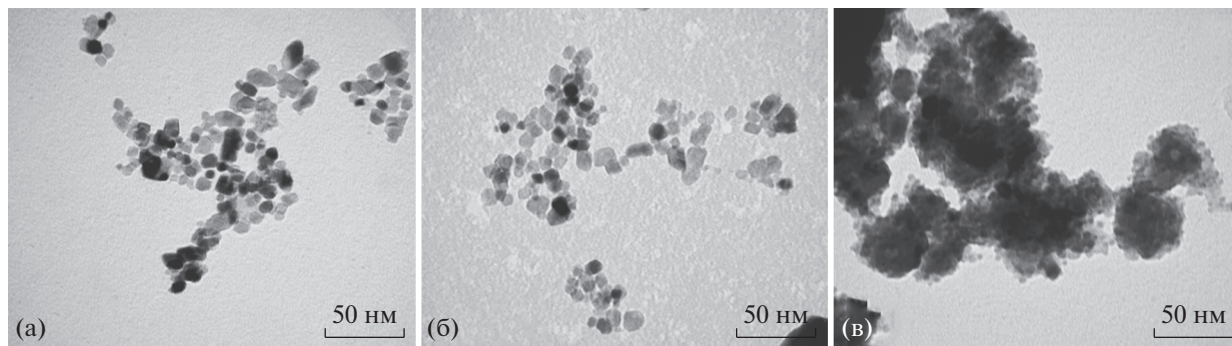
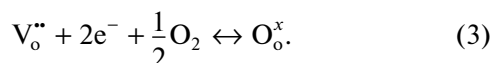


Рис. 5. Микрофотографии нанопорошков (по данным ПЭМ): NT0 (а), NT5 (б) и NT10 (в).

ление пленок в инертной и воздушной среде превышало 1 ГОм и отклики зафиксировать не удалось. Из всех исследуемых газов-аналитов наибольшие отклики зафиксированы на сероводород и кислород. Отклики на другие газы-аналиты не превысили 2.0 — для NT0, 2.3 — для NT5 и 2.0 — для NT10 во всем температурном интервале. Более подробно хеморезистивные газочувствительные свойства пленок Nb₂O₅-TiO₂ изучены при детектировании H₂S и O₂.

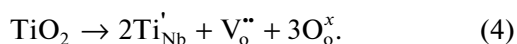
В кристаллической структуре индивидуально-го Nb₂O₅ содержится большое количество различных дефектов. В предыдущей работе [46] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что кристаллическая решетка Nb₂O₅ образована не только Nb⁵⁺, но и Nb⁴⁺, Nb³⁺, а также Nb^{4+/5+}. Наличие катионов разной степени окисления способствует образованию кислородных вакансий, которые непосредственно участвуют в детектировании кислорода [56]:



Реакция (3) является типичной для кислородных хеморезистивных газовых сенсоров. При напуске или увеличении концентрации кислорода равновесие смещается в прямом направлении и сопротивление увеличивается, что и наблюдалось в данном случае. Детектирование кислорода индивидуально Nb₂O₅ возможно не только в результате протекания реакции (3), но и других, о чем более подробно написано в работе [46].

На рис. 6а представлены экспериментальные данные при детектировании 1–20% O₂. При увеличении концентрации кислорода от 1 до 20% отклик (S₁) образца NT0 увеличивается от 1.8 до 3.1. При допировании 5% TiO₂ (NT5) наблюдается увеличение отклика до 3.1–9.3. При дальнейшем увеличении содержания TiO₂ до 10% (NT10) наблюдается уменьшение величины отклика до значений (S₁ = 2.1–3.0), близких для индивидуально-го Nb₂O₅. На рис. 6б представлена зависимость отклика от логарифма концентрации кислорода с уравнениями, которыми описываются данные прямые. Подобный вид зависимости является типичным для кислородных хеморезистивных газовых сенсоров [56].

Катионные радиусы Nb⁵⁺ (r = 0.66 Å) и Ti⁴⁺ (r = 0.605 Å) [57] достаточно близки, поэтому возможно встраивание катионов титана в кристаллическую структуру Nb₂O₅ с образованием твердых растворов с большим количеством различных дефектов. Наиболее вероятен процесс образования дефектов замещения в соответствии с реакцией [58]:

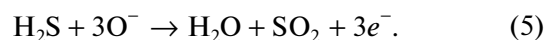


Формирование отрицательных дефектов замещения (Ti'_{Nb}) будет компенсироваться созданием кислородных вакансий (V_o^{..}), которые непосредственно участвуют в механизме детектирования кислорода в соответствии с реакцией (3). Рост отклика при детектировании кислорода для образца Nb₂O₅, допированного 5% TiO₂, можно объяснить увеличением количества кислородных вакансий.

При введении 10% TiO₂ в состав Nb₂O₅ наблюдается заметное уменьшение величины отклика при детектировании кислорода. В соответствии с реакцией (4) при увеличении количества Ti⁴⁺ в решетке Nb₂O₅ должен наблюдаться рост количества кислородных вакансий и, как следствие, отклика на кислород. Тем не менее в работе [59], посвященной твердым растворам различных систем, содержатся данные о том, что при большом количестве отрицательных дефектов замещения (Ti'_{Nb}) и положительных кислородных вакансий (V_o^{..}) возможно образование положительных ассоциатов (Ti'_{Nb}V_o^{..}), которые также будут участвовать в механизме детектирования. Образующиеся ассоциаты блокируют кислородные вакансии, что приводит к снижению интенсивности реакции (3) и уменьшению отклика на кислород, что и наблюдалось в нашем случае для образца NT10.

Полупроводниковые свойства наноматериалов Nb₂O₅-TiO₂ позволяют получать отклик и на другие газы (кроме кислорода) с другим механизмом детектирования. На рис. 6в, 6г представлены отклики на H₂S. Для индивидуально-го Nb₂O₅ отклик на 2–100 м.д. H₂S составил 1.2–4.6. При допировании 5% TiO₂, как и в случае с кислородом, наблюдается заметное увеличение отклика на H₂S — более чем в два раза (до 1.7–11.6). Образец NT10 показал наихудшую чувствительность к H₂S: отклик на 2–100 м.д. равен 1.1–1.6. На рис. 6г представлены зависимости отклика от концентрации сероводорода в газовой смеси. Все зависимости хорошо описываются линейными прямыми, что типично для хеморезистивных газовых сенсоров при детектировании различных газов.

Механизм детектирования H₂S является классическим для полупроводниковых хеморезистивных газовых сенсоров: находящиеся на поверхности сорбированные формы кислорода (O²⁻, O⁻ или O₂⁻ в зависимости от рабочей температуры детектирования [32]) будут вступать в окислительно-восстановительную реакцию с газом-аналитом:



Выделяющиеся электроны будут поступать в зону проводимости, что приведет к уменьшению сопротивления и позволит зафиксировать резистивный отклик.

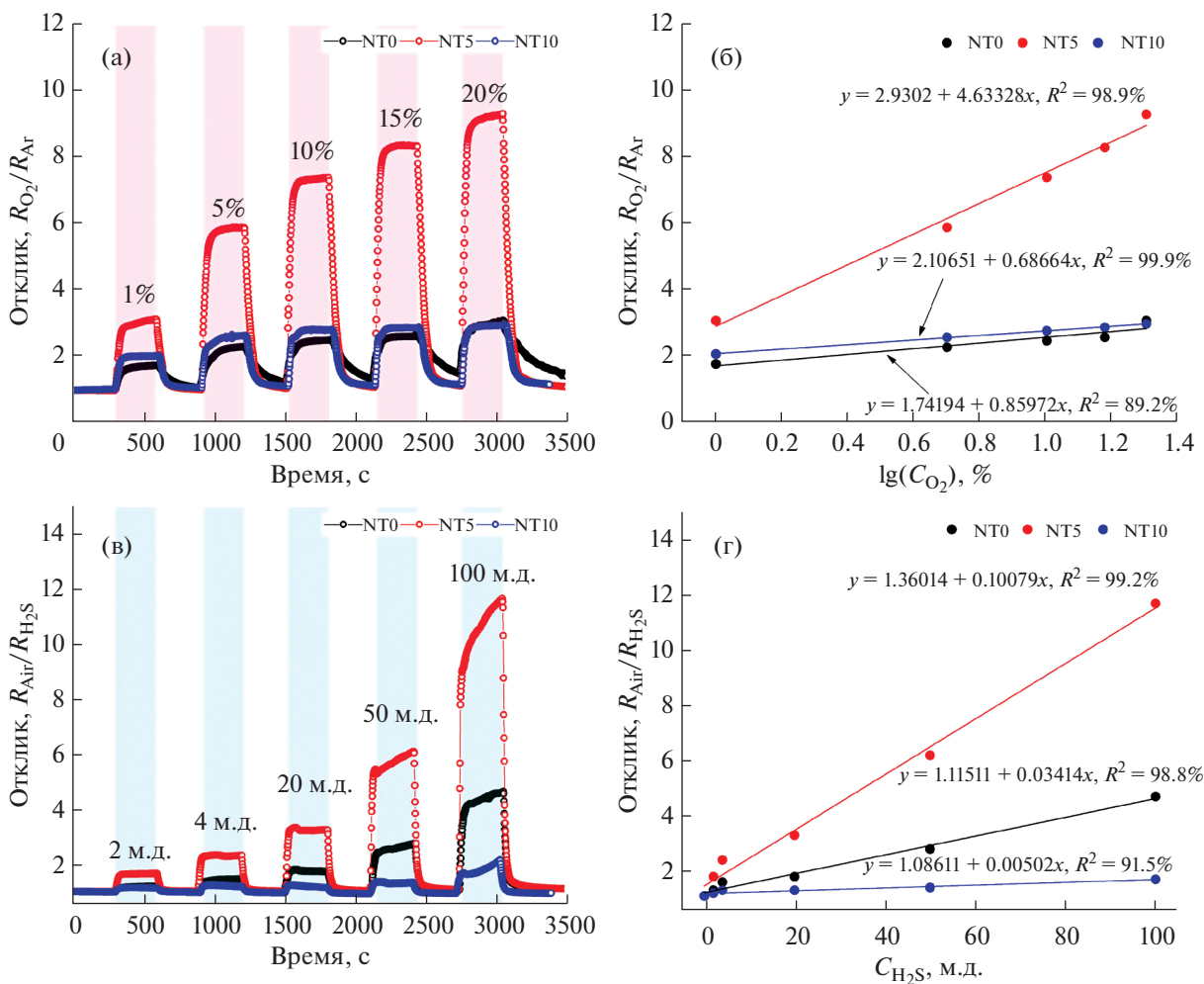


Рис. 6. Отклики полученных хеморезистивных материалов Nb₂O₅-xTiO₂ на 1–20% кислорода (а), зависимость отклика от содержания кислорода в газовой смеси (б), а также отклики на 2–100 м.д. H₂S (в) и зависимость отклика от содержания H₂S в газовой смеси (г); рабочая температура 350°C.

Наибольший отклик при детектировании как кислорода, так и сероводорода был зафиксирован для образца NT5, что связано с его дефектной структурой и большим количеством кислородных вакансий. При анализе литературных данных для систем Nb₂O₅-TiO₂ видно, что наилучшие характеристики показывают образцы с содержанием TiO₂ ~ 4–6%, не только используемые в качестве газовых сенсоров (например, при детектировании кислорода [60], этанола [45] или угарного газа [44]), но и в катализе [61]. Авторы объясняют это набором различных изменений при допировании титаном, например, уменьшением среднего размера частиц и удельной площади поверхности, изменением запрещенной зоны, а также образованием дополнительных дефектов.

На рис. 7 представлена воспроизводимость сигналов при детектировании 5% кислорода и 10 м.д. H₂S при температуре 350°C. Все образцы показывают хорошую воспроизводимость сигнала,

без дрейфа получаемых значений и смещения базовой линии, что чрезвычайно востребовано при внедрении подобных материалов в промышленное производство датчиков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные методом программируемого осаждения наноматериалы Nb₂O₅-xTiO₂ (x = 0, 5 и 10 мол. %) с орторомбической кристаллической структурой продемонстрировали избирательную чувствительность к сероводороду и кислороду. Чувствительность к кислороду объясняется возникновением кислородных вакансий (V_o^{••}) в результате допирования большим количеством диоксида титана. При допировании высокодисперсного Nb₂O₅ диоксидом титана происходит дополнительное образование различных дефектов, что приводит к изменению хеморезистивных

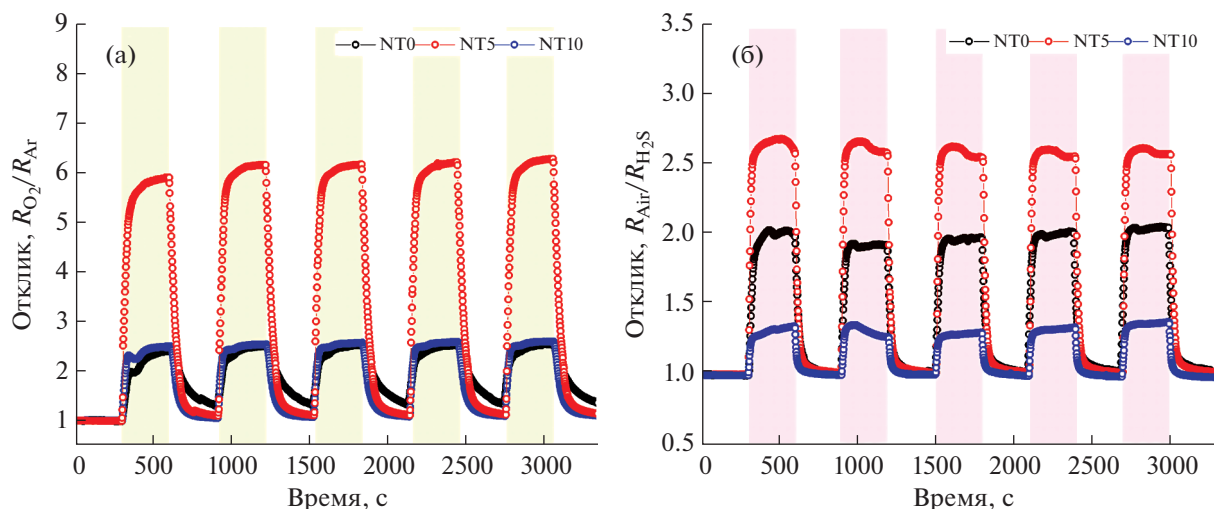


Рис. 7. Воспроизводимость сигнала при детектировании 5% кислорода (а) и 10 м.д. H_2S (б) при температуре $350^\circ C$.

газочувствительных свойств. Наибольшей чувствительностью к кислороду ($S_1 = 3.1-9.3$ на $1-20\% O_2$) и сероводороду ($S_2 = 1.7-11.6$ на $2-100$ м.д. H_2S) обладает образец с содержанием 5% TiO_2 , что объясняется образованием дополнительных кислородных вакансий. При увеличении содержания TiO_2 до 10 мол. % наблюдается заметное снижение отклика, что, вероятно, связано с образованием дефектов – ассоциатов ($Ti'_{Nb}V_o''$), которые отрицательно сказываются на чувствительности к кислороду и сероводороду.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта президента Российской Федерации (МК-1023.2020.3, исследование хеморезистивных свойств нанокристаллических композитов на основе Nb_2O_5) и в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (разработка методов синтеза полупроводниковых рецепторных оксидных наноматериалов). Исследования методами СЭМ и РФА выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu S., Sun Q., Wang J. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2019. V. 124. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.09.017>
2. Ambardekar V., Bandyopadhyay P.P., Majumder S.B. // Sens. Actuators, B: Chemical. 2019. V. 290. P. 414. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.003>
3. Ngoc T.M., Van Duy N., Hung C.M. et al. // Analyt. Chim. Acta. 2019. V. 1069. P. 108. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.04.020>
4. Dang H.P., Luc Q.H., Nguyen T.T. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 776. P. 276. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.272>
5. Nachiar R.A., Muthukumar S. // Optics and Laser Technology. 2019. V. 112. P. 458. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.11.055>
6. Yang M., Gong Y., Shen G. et al. // Mater. Lett. 2021. V. 283. P. 128733. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128733>
7. Yan Wang, Xiao-ning Meng, Jian-liang Cao // J. Hazardous Mater. 2020. V. 381. P. 120944. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120944>
8. Kumari V., Yadav S., Mittal A. et al. // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2020. V. 31. № 7. P. 5227. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03083-6>
9. Stefa S., Lykaki M., Binas V. et al. // Appl. Sci. (Switzerland). 2020. V. 10. № 21. P. 7605. <https://doi.org/10.3390/app10217605>
10. Oliveira T.N.T.T., Zito C.A., Perfecto T.M. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. № 36. P. 15574. <https://doi.org/10.1039/d0nj03206a>
11. Jeong S.Y., Kim J.S., Lee J.H. // Adv. Mater. 2020. V. 2002075. P. 1. <https://doi.org/10.1002/adma.202002075>
12. Li P., Xiong Z., Zhu S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 51. P. 30186. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.015>

13. *Dai Z., Dai H., Zhou Y. et al.* // *Adv. Mater. Interfaces*. 2015. V. 2. № 11. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/admi.201500167>
14. *Park S., Park S., Kim S. et al.* // *J. Korean Phys. Soc.* 2014. V. 65. № 9. P. 1414.
<https://doi.org/10.3938/jkps.65.1414>
15. *Kadir R.A., Rani R.A., Zoofakar A.S. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2014. V. 202. P. 74.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.04.083>
16. *Park S., Kim S., Park S. et al.* // *Nano*. 2014. V. 9. № 8. P. 1.
<https://doi.org/10.1142/S1793292014500982>
17. *Rani R.A., Zoofakar A.S., Oua J.Z. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2013. V. 176. P. 149.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.09.028>
18. *Rani R.A., Zoofakar A.S., O'Mullane A.P. et al.* // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. № 38. P. 15683.
<https://doi.org/10.1039/c4ta02561j>
19. *Kreissl H.T., Li M.M.J., Peng Y.K. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 36. P. 12670.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b06856>
20. *Naito K., Matsu T.* // *Solid State Ionics*. 1984. V. 12. P. 125.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(84\)90139-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(84)90139-5)
21. *Kikuchi T., Goto M.* // *J. Solid State Chem.* 1976. V. 16. № 3–4. P. 363.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90052-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90052-9)
22. *Brayner R., Bozon-Verduraz F.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. V. 5. № 7. P. 1457.
<https://doi.org/10.1039/b210055j>
23. *Wang Z., Hu Y., Wang W. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 37. № 5. P. 4526.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.004>
24. *Chambon L., Maleysson C., Pauly A. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 1997. V. 45. № 2. P. 107.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00281-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00281-5)
25. *Chambon L., Pauly A., Germain J.P. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 1997. V. 43. № 1–3. P. 60.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00136-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00136-6)
26. *Kohli A., Wang C.C., Akbar S.A.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 1999. V. 56. № 1. P. 121.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00191-4](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00191-4)
27. *Fergus J.W.* // *J. Mater. Sci.* 2003. V. 38. № 21. P. 4259.
<https://doi.org/10.1023/A:1026318712367>
28. *Demarne V., Balkanova S., Grisel A. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 1993. V. 14. № 1–3. P. 497.
[https://doi.org/10.1016/0925-4005\(93\)85063-G](https://doi.org/10.1016/0925-4005(93)85063-G)
29. *Degler D., Weimar U., Barsan N.* // *ACS Sensors*. 2019. V. 4. № 9. P. 2228.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00975>
30. *Ji H., Zeng W., Li Y.* // *Nanoscale*. 2019. V. 11. № 47. P. 22664.
<https://doi.org/10.1039/c9nr07699a>
31. *Thomas S., Joshi N., Tomer V.K.* // *Functional Nanomaterials: Advances in Gas Sensing Technologies*. 2020. <https://0-link-springer-com.pugwash.lib.warwick.ac.uk/book/10.1007%2F978-981-15-4810-9>
32. *Deng Y.* // *Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing*. Elsevier, 2019.
<https://doi.org/10.1007/978-981-13-5853-1>
33. *Kim H.J., Lee J.H., Hyo-Joong K. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2014. V. 192. P. 607.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>
34. *Mokrushin A.S., Fisenko N.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // *Talanta*. 2021. V. 221. № July 2020. P. 121455.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121455>
35. *Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. № 2. P. 164.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.018>
36. *Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 463. P. 197.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.208>
37. *Mokrushin A.S., Popov V.S., Simonenko N.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 6. P. 695.
<https://doi.org/10.1134/s0036023617060213>
38. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kopitsa G.P. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 225. P. 347.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.102>
39. *Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Simonenko N.P. et al.* // *Thin Solid Films*. 2019. V. 670. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.004>
40. *Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 773. № 2. P. 1023.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.274>
41. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al.* // *Ceramics Int.* 2020. V. 46. № 1. P. 121.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.241>
42. *Zhu J., Ren C., Chen G. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 1996. V. 32. № 3. P. 209.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)80031-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)80031-7)
43. *Jun P., Duren L.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2000. V. 66. № 1. P. 210.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00386-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00386-5)
44. *Moon H.G., Jang H.W., Kim J.S. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2011. V. 153. № 1. P. 37.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.10.003>
45. *Li G., Zhang X., Lu H. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2019. V. 283. № May 2018. P. 602.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.12.074>
46. *Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 868. P. 159090.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159090>
47. *Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. et al.* // *Ceramics Int.* 2020. V. 46. № 6. P. 7756.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.279>
48. *Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W.* // *Nature Methods*. 2012. V. 9. № 7. P. 671.
<https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
49. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 832. P. 154957.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957>
50. *Pereira R.R., Aquino F.T., Ferrier A. et al.* // *J. Lumin.* 2016. V. 170. P. 707.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.068>
51. *Schäfer H., Gruehn R., Schulte F.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1966. V. 5. № 1. P. 40.
<https://doi.org/10.1002/anie.196600401>
52. *Kato K., Tamura S.* // *Acta Crystallogr., Sect. B*. 1975. V. 31. № 3. P. 673.

53. Roy A., Sood A.K. // *Pramana: J. Phys.* 1995. V. 44. № 3. P. 201.
<https://doi.org/10.1007/BF02848471>
54. Gibaud A., Topić M., Corbel G. et al. // *J. Alloys. Compd.* 2009. V. 484. № 1–2. P. 168.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.050>
55. Graça M.P.F., Meireles A., Nico C. et al. // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 553. P. 177.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.128>
56. Ramamoorthy R., Dutta P.K., Akbar S.A. // *J. Mater. Sci.* 2003. V. 38. № 21. P. 4271.
<https://doi.org/10.1023/A:1026370729205>
57. Andre L., Muche D.N.F., Dey S. et al. // *Ceram. Int.* 2016. T. 42. № 4. P. 5113.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.029>
58. Zhai X., Liu J., Zhao Y. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 499. P. 143905.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143905>
59. Wang X., Liu T., Wang C. et al. // *Adv. Appl. Ceramics.* 2017. V. 116. № 8. P. 477.
<https://doi.org/10.1080/17436753.2017.1358503>
60. Ohtaki M., Peng J., Eguchi K. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 1993. V. 14. № 1–3. P. 495.
[https://doi.org/10.1016/0925-4005\(93\)85062-F](https://doi.org/10.1016/0925-4005(93)85062-F)
61. Rafael R.A., Noronha F.B., Gaspar A.B. // *Top. Catal.* 2020. V. 63. № 11. P. 1066.
<https://doi.org/10.1007/s11244-020-01313-z>