

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.261:832+546.261:883

ЖИДКОФАЗНОЕ ВЫРАЩИВАНИЕ ТОНКИХ  
ПЛЕНОК НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ZnO  
И ИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. И. А. Нагорнов<sup>а, \*</sup>, А. С. Мокрушин<sup>а</sup>, Е. П. Симоненко<sup>а, б</sup>,  
Н. П. Симоненко<sup>а</sup>, В. Г. Севастьянов<sup>а</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: il.nagornov.chem@gmail.com

Поступила в редакцию 18.11.2021 г.

После доработки 29.11.2021 г.

Принята к публикации 02.12.2021 г.

Получены *in situ* на специализированных подложках пленки нанокристаллического ZnO в результате термической обработки растворов гидрата ацетилацетоната цинка в 1-бутаноле и этиленгликоле. Установлено, что морфология и сплошность покрытий существенно зависят от растворителя сольво-термального синтеза. Так, в среде этиленгликоля формируется более сплошное покрытие с меньшим размером наночастиц ZnO. Пленка ZnO, полученная при деструкции  $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$  в этиленгликоле, демонстрирует в составе химического газового сенсора высокую селективность и чувствительность к NO<sub>2</sub> во всем температурном интервале с максимумом хеморезистивного отклика при 250°C (отклик на 4–100 ppm NO<sub>2</sub> находится в интервале 2.2–103). Показано, что при уменьшении температуры детектирования происходит изменение направления отклика в результате различных поверхностных процессов.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, сольво-термальный синтез, оксид цинка, ацетилацетонат цинка, 1-бутанол, этиленгликоль, газовый сенсор, диоксид азота

DOI: 10.31857/S0044457X22040146

## ВВЕДЕНИЕ

Как известно, оксид цинка с кристаллической структурой вюрцита является полупроводником *n*-типа с широкой прямой запрещенной зоной (3.37 эВ) и большой энергией связи экситона (60 МэВ) [1]. Уникальный набор физико-химических свойств позволяет применять ZnO во многих областях науки и техники: в пьезоэлектрических устройствах [2–4], датчиках на поверхностных акустических волнах для телекоммуникационной отрасли [5, 6], в качестве пьезоэлектрических наногенераторов [7–9] и датчиков напряжения/давления [10–12], в светодиодах [13], а также в качестве чувствительного слоя в хеморезистивных газовых сенсорах [14–21].

Все большее загрязнение воздуха, вызванное в основном выбросами токсичных газов в результате эксплуатации промышленных объектов и автомобилей, работающих на двигателях внутреннего сгорания, представляет серьезную угрозу для всей природной экосистемы и организма человека в частности [22, 23]. Например, воздействие низких концентраций NO<sub>x</sub> или SO<sub>x</sub> повышает риск

респираторных инфекций и разрушительно сказывается на легочных функциях [24]. Для контроля качества воздуха применяются различные типы анализаторов, из которых наиболее удобными в эксплуатации являются хеморезистивные газовые сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов (SnO<sub>2</sub> [25–27], TiO<sub>2</sub> [28–30], WO<sub>3</sub> [31–33] и ZnO [14–21]). Полупроводниковые рецепторные материалы позволяют регистрировать изменения электрического сопротивления в широком диапазоне температур при протекании на поверхности твердого тела окислительно-восстановительных реакций с участием детектируемых газов. Оксид цинка является одним из наиболее широко используемых рецепторных наноматериалов [34] благодаря сочетанию таких факторов, как простота получения и доступность необходимых прекурсоров, высокая химическая и термическая стабильность, отсутствие полиморфизма и хорошие газочувствительные свойства.

Высокий научный и практический интерес к созданию дешевых стабильных и селективных газовых сенсоров на основе оксида цинка мотивирует исследователей находить новые простые и

энергоэффективные способы формирования чувствительных слоев. Ранее сообщалось о создании сенсоров на основе ZnO с высокими откликами к различным газам, определение которых имеет техническую и прикладную ценность: углеводороды [35], водород [36, 37], кислород [38, 39], пары воды [40], диоксид азота [41], монооксид углерода [42, 43], летучие органические соединения [44, 45] и многие другие.

На данный момент в литературе представлено множество подходов к синтезу наноструктур ZnO, например, химическое осаждение из паровой фазы [16], безтемплатное горение ксерогеля [18], карботермическое восстановление с участием кислорода [46], сонохимический метод [19], гидротермальный синтез [21] и др. В работе [47] авторы синтезировали нанолиты ZnO методом электроосаждения и установили оптимальную рабочую температуру 180°C для высокой чувствительности при детектировании NO<sub>2</sub> (отклик  $R_g/R_a = 3.6$  для 10 ppm). Причину высокой чувствительности авторы объяснили большим количеством кислородных вакансий на открытых поверхностях (100), которые являются активными центрами адсорбции NO<sub>2</sub>. В работе [48] с помощью гидротермального метода синтезированы 3D-наноструктуры ZnO и достигнута более высокая чувствительность к диоксиду азота ( $R_g/R_a = 75$  для 10 ppm при рабочей температуре 200°C). Улучшенные газочувствительные свойства наноструктур ZnO авторы объяснили более высоким содержанием кислородных вакансий и сохранением морфологии после формирования покрытия, что обеспечило большую удельную площадь поверхности для адсорбции газа-аналита. В работе [49] описано создание сенсора на основе наностержней ZnO, который демонстрирует более высокую чувствительность и низкую рабочую температуру детектирования NO<sub>2</sub> по сравнению с датчиком на основе напыленной тонкой пленки ZnO без структуры наностержней. Отклик датчика линейно пропорционален концентрации NO<sub>2</sub> в диапазоне 0.2–5.0 ppm, а чувствительность сенсора растет с увеличением длины наностержня ZnO. В работе [50] показано, что датчик на основе ZnO с морфологией нанопроволок чувствителен к различным газам-аналитам, и обнаружено, что чувствительность зависит от диаметра нанопроволоки, а в [51] авторы продемонстрировали повышенную чувствительность к NO<sub>2</sub> более тонких наностержней ZnO с повышенным содержанием кислородных вакансий и большей эффективной площадью поверхности.

Таким образом, для повышения газочувствительных свойств оксида цинка необходимы наноструктурированные порошки или пленки с пористой структурой, небольшим размером кристаллов и большой площадью удельной поверхности.

Несмотря на большой объем литературных данных о способах получения нанокристаллических порошков оксида цинка, разработка масштабируемого и технологически простого метода синтеза по-прежнему остается одной из главных задач, стоящих перед исследователями в данной области.

Целью настоящей работы является изучение возможностей жидкофазного метода получения тонких газочувствительных пленок нанокристаллического оксида цинка, синтезированного *in situ* непосредственно на поверхности специализированных сенсорных подложек в ходе сольватермальной деструкции гидрата ацетилацетоната цинка в спиртовых средах (1-бутаноле и этиленгликоле).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты.** Для получения тонких пленок нанокристаллического оксида цинка использовали гидрат ацетилацетоната цинка  $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ , синтез которого осуществляли по методикам, приведенным в наших предыдущих работах [37, 42, 52]. В качестве растворителя при синтезе пленок ZnO применяли *n*-бутанол и этиленгликоль (ЭККОС-1, ч. д. а.).

Рентгенограммы покрытий записывали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в диапазоне  $2\theta = 5^\circ\text{--}80^\circ$  с разрешением  $0.02^\circ$  при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с, а также в характеристичном диапазоне наиболее интенсивных рефлексов ZnO фазы вюрцита  $2\theta = 31.0^\circ\text{--}37.5^\circ$  с разрешением  $0.02^\circ$  при накоплении сигнала в точке в течение 2.0 с. Морфологию и микроструктуру изучали с помощью трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss).

Измерения газочувствительных свойств проводили на специализированной прецизионной установке [41, 53–55]. 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: H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> и бензол (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). В качестве источника анализируемых газов-восстановителей использовали соответствующие поверочные газовые смеси в воздухе, для построения базовой линии – синтетический воздух.

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

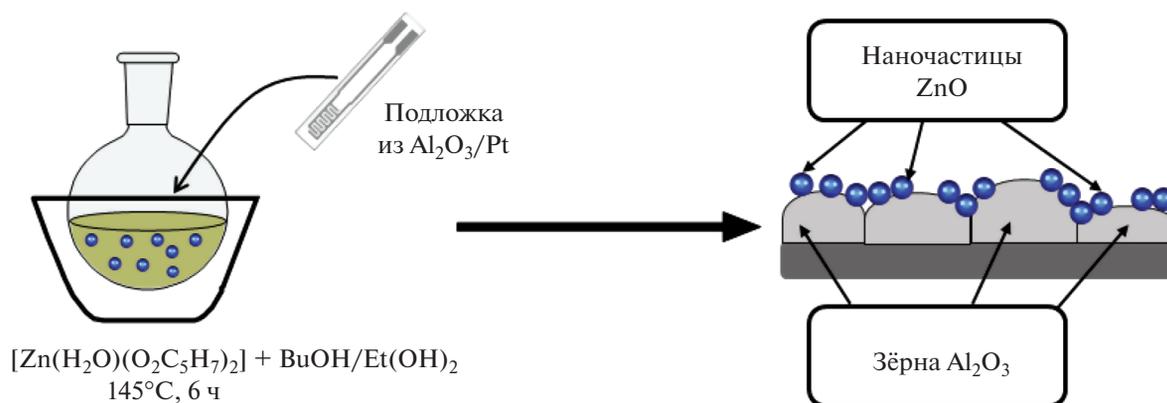


Рис. 1. Схема получения покрытия нанокристаллического ZnO на датчике из  $Al_2O_3/Pt$ .

Отклик на  $H_2$ , CO,  $NH_3$  и бензол вычисляли по формуле:

$$S = R_{Air}/R, \quad (1)$$

где  $R_{Air}$  — сопротивление оксидной пленки в среде синтетического воздуха;  $R$  — в среде с заданной концентрацией газа-аналита. Отклик на  $NO_2$  рассчитывали по уравнению, обратному соотношению (1).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Тонкие пленки нанокристаллического ZnO получали выращиванием *in situ* соответствующих наночастиц на поверхности специализированной подложки из оксида алюминия с платиновыми встречно-штыревыми электродами и микронагревателем на оборотной стороне [52, 55, 57] при термической обработке раствора гидрата ацетилацетоната цинка (0.2 М) в 1-бутаноле (образец 1) и этиленгликоле (образец 2) в круглодонной колбе с обратным холодильником при перемешивании на магнитной мешалке. Температуру  $145 \pm 5^\circ C$  поддерживали с помощью глицериновой бани, время выдержки при нанесении каждого покрытия составляло 6 ч (рис. 1). В результате удалось сформировать покрытия из ZnO на датчиках непосредственно из раствора прекурсора.

Подложки с полученными покрытиями высушивали до постоянной массы при температуре  $100^\circ C$  и далее подвергали термообработке при  $350^\circ C$  в течение 2 ч для завершения процессов кристаллизации пленок и удаления органических фрагментов, оставшихся после синтеза.

Рентгенофазовый анализ полученных тонких пленок (рис. 2а) показал, что происходит формирование покрытий нанокристаллического оксида цинка. Как видно из рентгенограмм, помимо рефлексов, относящихся к материалам подложки ( $\alpha-Al_2O_3$  и Pt, PDF 00-005-0712 и 00-004-0802 соответственно), присутствует слабоинтенсивный

набор рефлексов гексагональной фазы вюрцита (PDF 01-070-8070, гексагональная сингония, группа  $6/mmm$ , пространственная группа  $P6_3mc$ ). Слабая интенсивность обусловлена высокой дисперсностью и низкой толщиной образовавшихся покрытий ZnO на фоне поликристаллических зерен  $Al_2O_3$  значительно большего размера. С целью усиления сигнала от пленки ZnO записаны дополнительные рентгенограммы с большим временем накопления сигнала в диапазоне углов  $2\theta = 31.0^\circ - 37.5^\circ$ , для которого характерно наличие трех наиболее интенсивных рефлексов фазы вюрцита (рис. 2б): на представленной рентгенограмме хорошо видны свойственные оксиду цинка рефлексы при  $2\theta = 31.9^\circ$ ,  $34.9^\circ$  и  $36.4^\circ$ , соответствующие плоскостям (100), (002) и (101).

По данным растровой электронной микроскопии (рис. 3), структура пленок сильно зависит от растворителя сольвотермального синтеза. Так, покрытие ZnO, полученное при деструкции гидрата ацетилацетоната цинка в 1-бутаноле (рис. 3а), является недостаточно сплошным: наблюдаются участки, в которых агломераты ZnO объединяются в нити длиной до 115 мкм. При этом на значительных областях зерен оксида алюминия покрытие оксида цинка отсутствует. Данный метод получения рецепторных слоев приводит к тому, что частицы ZnO являются сильно агрегированными (врезка на рис. 3а), они формируют агломераты размером  $276 \pm 38$  нм.

Сплошность покрытия ZnO, полученного в среде этиленгликоля, намного выше, чем в среде 1-бутанола (рис. 3б), отдельных областей без наночастиц ZnO значительно меньше. Следует отметить, что слой оксида цинка в данном случае формируется в основном во впадинах между зернами  $Al_2O_3$ , образующих подложку. При этом, несмотря на явно больший размер агрегатов ( $393 \pm 59$  нм, врезка на рис. 3б), они являются существенно менее плотными и представляют собой

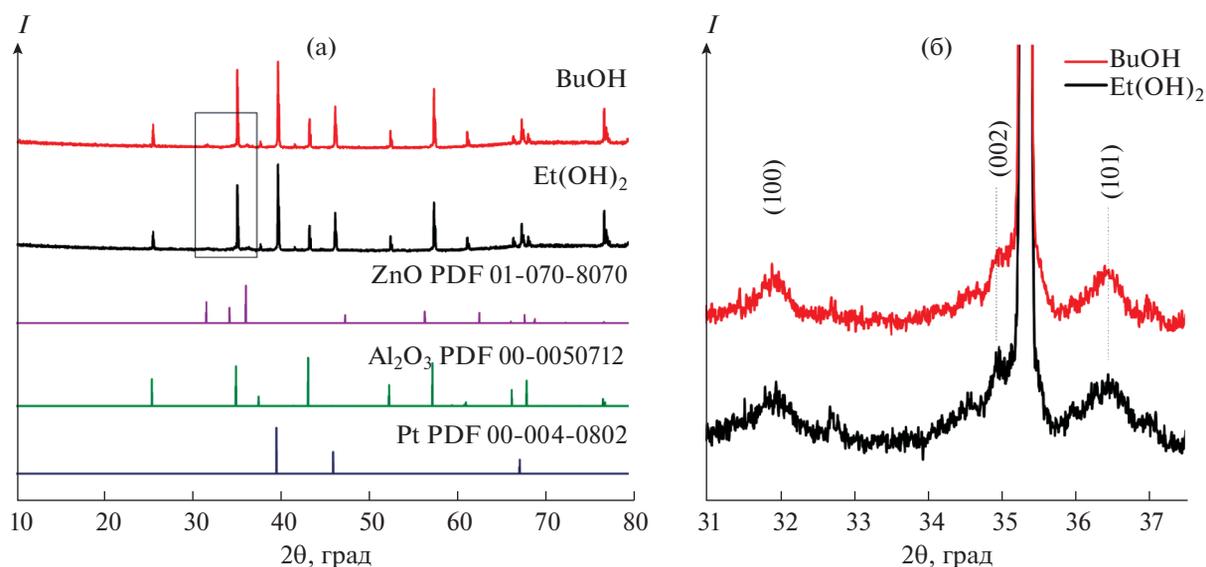


Рис. 2. Рентгенограммы тонких пленок ZnO, полученных в результате деструкции  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$  в растворителе 1-бутанол (BuOH) и этиленгликоль ( $\text{Et}(\text{OH})_2$ ), в диапазоне углов  $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$  (а) и  $31^\circ\text{--}38^\circ$  (б).

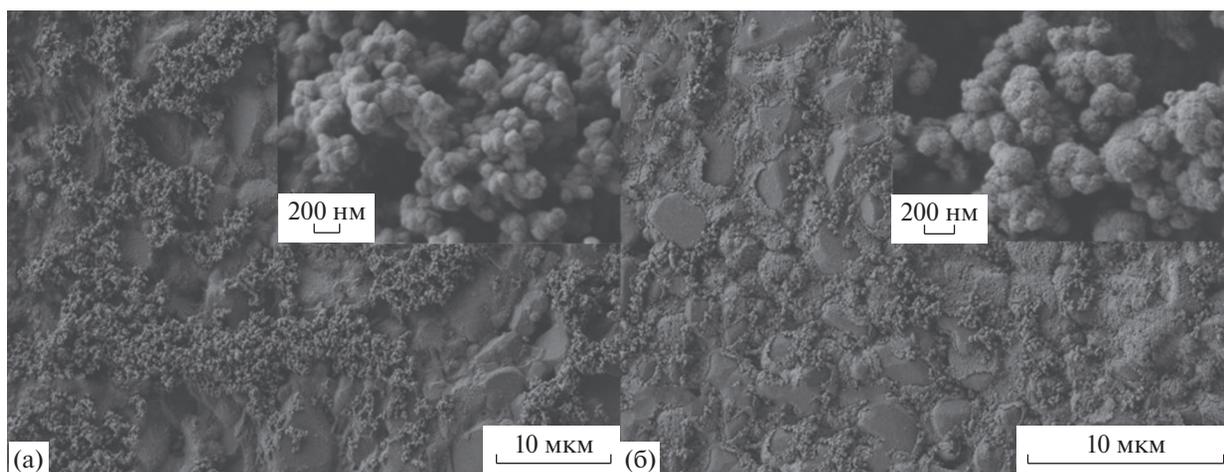


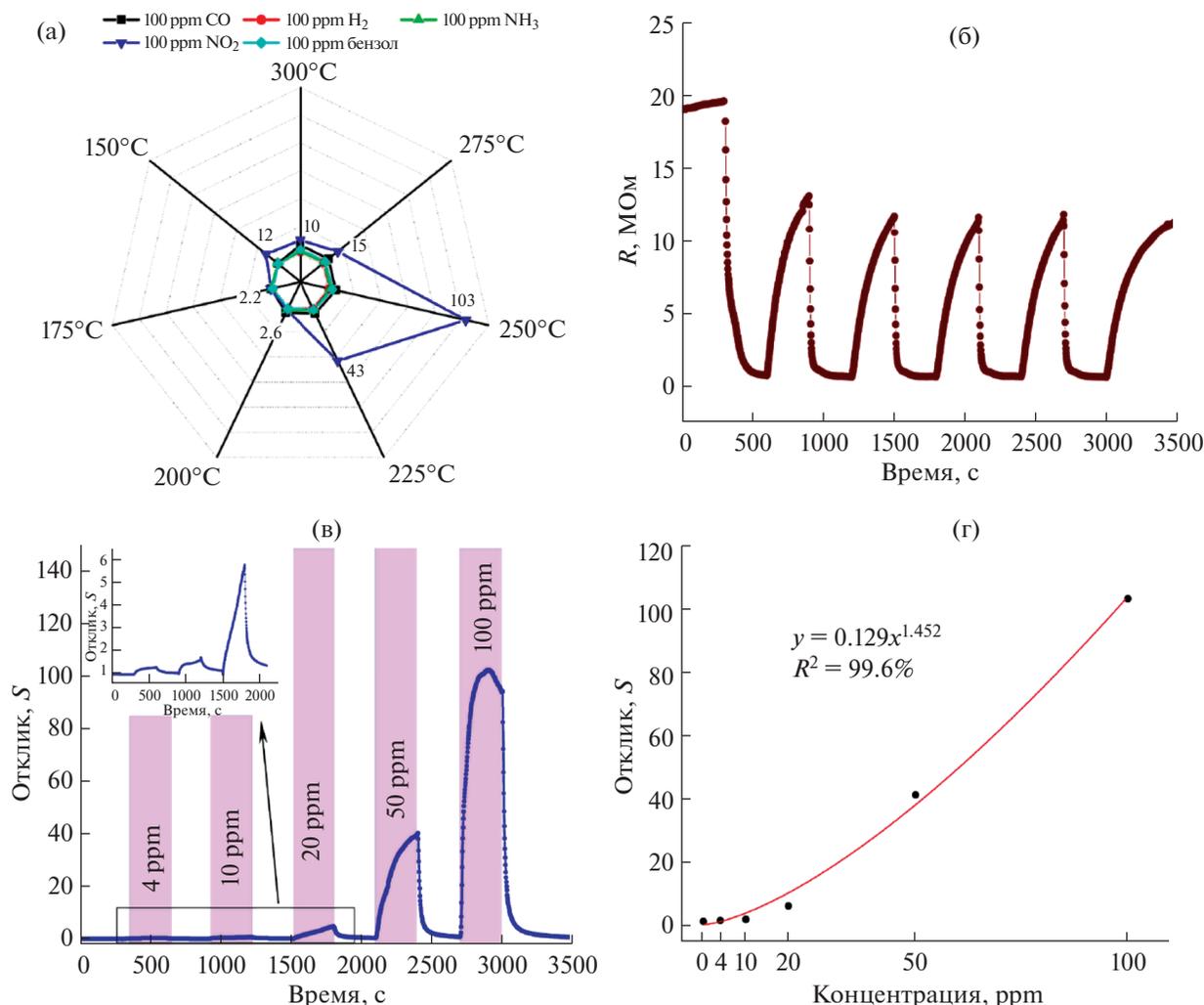
Рис. 3. Микрофотографии РЭМ покрытий ZnO, полученных в результате деструкции  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$  в растворителе 1-бутанол (а) и этиленгликоль (б), на врезках дано большее увеличение.

сферические образования, состоящие из более мелких сфер размер  $34 \pm 7$  нм.

Газочувствительные свойства сформировавшихся в результате жидкофазного нанесения покрытий ZnO удалось изучить только для образца, полученного в среде этиленгликоля. Пленка оксида цинка, полученная путем *in situ* нанесения при деструкции прекурсора в бутанольном растворе, продемонстрировала высокое значение электрического сопротивления ( $>1$  ГОм) в диапазоне температур  $25\text{--}300^\circ\text{C}$ . Это может быть связано с недостаточной сплошностью слоя ZnO (для образца 1), для которого свойственно большое количество разрывов, что затрудняет протекание

электрического заряда. Ниже более подробно представлены данные по изучению газочувствительных свойств пленки ZnO, полученной в результате термообработки раствора прекурсора в этиленгликоле.

Так, на рис. 4а представлена диаграмма селективности, включающая отклики на 100 ppm CO,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 1000 ppm  $\text{H}_2$  при рабочих температурах  $150\text{--}300^\circ\text{C}$ . Видно, что наибольшие селективность и чувствительность наблюдаются к  $\text{NO}_2$  при повышенной рабочей температуре  $250^\circ\text{C}$ . Отклики на  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$  не превышают 4.1 во всем температурном интервале. Для CO наблюдается чуть больший отклик ( $S = 1.2\text{--}6.7$  в зави-



**Рис. 4.** Газочувствительные свойства пленки ZnO, синтезированной в среде этиленгликоля: диаграмма селективности (а), воспроизводимость сигнала при детектировании 50 ppm NO<sub>2</sub> (б), отклики на 4–100 ppm NO<sub>2</sub> с врезкой на малые (4–20 ppm) концентрации (в) и зависимость отклика от концентрации NO<sub>2</sub> (г) при рабочей температуре 250°C.

симости от температуры) с максимумом при 300°C.

Необходимо констатировать, что несмотря на значимые отклики на монооксид углерода чувствительность к NO<sub>2</sub> значительно выше и составляет  $S = 2.2–103$  при различных температурах. При уменьшении рабочей температуры от 300 до 150°C наблюдается два экстремума величины отклика на NO<sub>2</sub>: сначала отклик увеличивается от 10 до 103 (с максимумом при 250°C), далее уменьшается до 2.2 (при 175°C) и снова растет до 12 (при 150°C). Таким образом, для дальнейшего изучения газочувствительных свойств к NO<sub>2</sub> выбрана рабочая температура 250°C, для которой характерно максимальное значение отклика.

На рис. 4в приведены отклики на различные концентрации NO<sub>2</sub> в интервале 4–100 ppm при

рабочей температуре 250°C, для которых наблюдается систематическое увеличение от 1.3 до 103. Отклик 50–100 ppm составляет  $S = 41–103$  и является достаточно высоким, значительно выше, чем большинство представленных в литературе аналогов. На рис. 4г показана зависимость величины отклика от концентрации NO<sub>2</sub>, которая хорошо описывается уравнением изотермы Фрейндлиха:  $y = 0.129x^{1.452}$  ( $R^2 = 99.6\%$ ). Данная зависимость является типичной для хеморезистивных газовых сенсоров и хорошо соотносится с имеющимися литературными данными [58, 59]. На рис. 4б представлена воспроизводимость сигнала при детектировании 50 ppm NO<sub>2</sub>. Установлено, что сигнал хорошо воспроизводится, дрейф базовой линии отсутствует. После пяти циклов пуска–напуска газа электрическое сопротивление возвращается к исходным значениям.

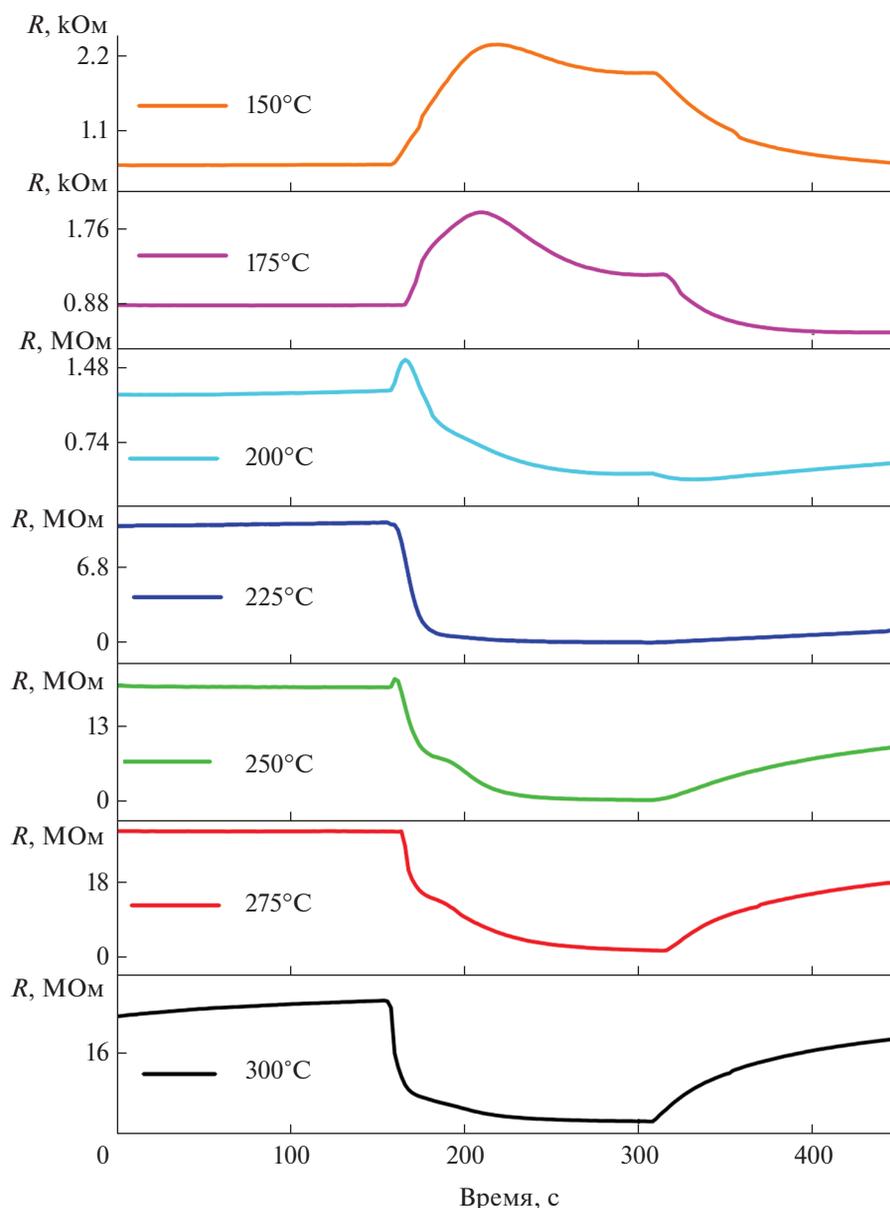
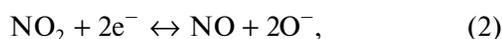


Рис. 5. Изменение электрического сопротивления при напуске 100 ppm NO<sub>2</sub> при различных рабочих температурах.

Ранее в наших работах достаточно подробно описаны механизмы детектирования оксидом цинка различных газов-аналитов, в том числе и NO<sub>2</sub> [41–43, 60]. Изменение электрического сопротивления можно описать, используя общепринятую модель о том, что при напуске NO<sub>2</sub> происходит реакция между газом и ион-сорбированным кислородом на поверхности полупроводника *n*-типа, каковым является ZnO [41]:

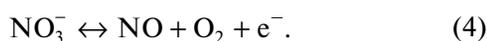
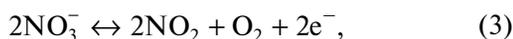


в результате чего наблюдается увеличение сопротивления вследствие расходования электронов для восстановления NO<sub>2</sub> из зоны проводимости ZnO. В нашем случае при напуске NO<sub>2</sub> при раз-

личных рабочих температурах наблюдалось как уменьшение, так и увеличение сопротивления (рис. 4б и 5), что не согласуется с общепринятой моделью детектирования.

В работе [61] выполнено большое исследование, в котором с помощью целого ряда методов физико-химического анализа *in situ* был изучен процесс взаимодействия NO<sub>2</sub> с оксидом цинка. Авторам удалось показать, что при напуске NO<sub>2</sub> в первые минуты происходит образование сначала нитритов (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), а потом и нитратов (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) с участием различных дефектов в кристаллической решетке ZnO. При повышенных температурах интенсивность адсорбции NO<sub>2</sub> уменьшается (макс-

симум наблюдается в районе 125–150°C), но увеличивается подвижность электронов в дефектах, что способствует более интенсивному образованию нитрит- и нитрат-ионов. С другой стороны, при температурах 200–300°C увеличивается процесс разложения нитратов до NO<sub>2</sub> и NO. Для описания этого процесса авторы приводят квазихимические уравнения, в которых используют положительно и отрицательно заряженные дефекты. Однако для описания подобных процессов можно использовать не точечные дефекты, а электроны ZnO:



Выделяющиеся в результате реакций (3) и (4) электроны могут поступать в зону проводимости ZnO, что приведет к уменьшению электрического сопротивления. Из рис. 5 ясно, что при повышенных температурах детектирования (200–300°C) при напуске NO<sub>2</sub> сопротивление уменьшается, а при пониженных температурах (150–175°C), напротив, увеличивается. Максимальный отклик (сопровождается уменьшением сопротивления) на NO<sub>2</sub> наблюдается при 250°C, что хорошо согласуется с предлагаемым механизмом детектирования. Следует отметить, что при температуре 150°C, при которой также наблюдался экстремум отклика с достаточно высоким значением ( $S = 12$ ), электрическое сопротивление увеличивалось, что также хорошо согласуется с представленными в [61] данными.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе сольвотермальной деструкции прекурсора – гидрата ацетилацетоната цинка – в среде 1-бутанола и этиленгликоля *in situ* получены тонкие пленки ZnO на подложках из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. РФА показал, что формируемые покрытия оксида цинка имеют кристаллическую структуру фазы вюрцита. Данные РЭМ позволяют сделать вывод о том, что в случае использования раствора прекурсора в этиленгликоле формируется более сплошное покрытие, состоящее из более мелких частиц (34 ± 7 нм) по сравнению с пленкой, полученной в среде 1-бутанола (109 ± 25 нм). Для образца, сформированного в результате термической обработки раствора гидрата ацетилацетоната цинка в этиленгликоле, изучены газочувствительные свойства при детектировании различных газов (CO, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и H<sub>2</sub>). Показано, что наибольшие чувствительность и селективность наблюдаются по отношению к NO<sub>2</sub>. При различных рабочих температурах при напуске NO<sub>2</sub> проявляется различный механизм детектирования. Максимальный величина воспроизводимого отклика ( $S = 2.2–103$  на 4–100 ppm NO<sub>2</sub>) наблюдается при температуре 250°C.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 20-73-00309).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Özgür Ü., Alivov Y.I., Liu C. *et al.* // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. № 4. P. 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
2. Yang Y., Kim K. // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. № 1. P. 2904. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82506-8>
3. Wang R., Liu S., Liu C.R. *et al.* // *Nano Energy.* 2021. V. 83. P. 105820. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105820>
4. Consonni V., Lord A.M. // *Nano Energy.* 2021. V. 83. P. 105789. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105789>
5. Shen J., Fu S., Su R. *et al.* // *Electronics.* 2020. V. 10. № 1. P. 23. <https://doi.org/10.3390/electronics10010023>
6. Yin C., Wu J., Zhou J. // *Sens. Actuators, A: Phys.* 2021. V. 321. P. 112590. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112590>
7. Wang Z.L. // *Science.* 2006. V. 312. № 5771. P. 242. <https://doi.org/10.1126/science.1124005>
8. Wang X., Song J., Liu J. *et al.* // *Science.* 2007. V. 316. № 5821. P. 102. <https://doi.org/10.1126/science.1139366>
9. Xu S., Qin Y., Xu C. *et al.* // *Nat. Nanotechnol.* 2010. V. 5. № 5. P. 366. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.46>
10. Zhang R., Lin L., Jing Q. *et al.* // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. № 9. P. 8528. <https://doi.org/10.1039/c2ee22354f>
11. Lee S., Bae S.-H., Lin L. *et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2013. V. 23. № 19. P. 2445. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202867>
12. Lin L., Jing Q., Zhang Y. *et al.* // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. № 4. P. 1164. <https://doi.org/10.1039/c3ee00107e>
13. Ye Z.Z., Lu J.G., Zhang Y.Z. *et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. № 11. P. 113503. <https://doi.org/10.1063/1.2783262>
14. Liu X., Cheng S., Liu H. *et al.* // *Sensors.* 2012. V. 12. № 7. P. 9635. <https://doi.org/10.3390/s120709635>
15. Dey A. // *Mater. Sci. Eng., B.* 2018. V. 229. P. 206. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>
16. Liu Y., Dong J., Hesketh P.J. *et al.* // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. № 23. P. 2316. <https://doi.org/10.1039/b502974k>
17. Fan H., Jia X. // *Solid State Ionics.* 2011. V. 192. № 1. P. 688. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.05.058>
18. Wen W., Wu J.-M., Wang Y.-D. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. № 26. P. 262111. <https://doi.org/10.1063/1.4731876>
19. Zhang S.-L., Lim J.-O., Huh J.-S. *et al.* // *Curr. Appl. Phys.* 2013. V. 13. P. S156. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.12.021>

20. Kaneti Y.V., Yue J., Jiang X. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 25. P. 13153.  
<https://doi.org/10.1021/jp404329q>
21. Huang J., Wu Y., Gu C. et al. // Sens. Actuators, B: Chem. 2010. V. 146. № 1. P. 206.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.02.052>
22. Kuranchie F.A., Angnunavuri P.N., Attiogbe F. et al. // Cogent Environ. Sci. 2019. V. 5. № 1. P. 1603418.  
<https://doi.org/10.1080/23311843.2019.1603418>
23. Paul Choudhury S., Feng Z., Gao C. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 815. P. 152376.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152376>
24. Das S., Chakraborty S., Parkash O. et al. // Talanta. 2008. V. 75. № 2. P. 385.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.11.010>
25. Alhadi A., Ma S., Yang T. et al. // Adv. Nanoparticles. 2021. V. 10. № 2. P. 66.  
<https://doi.org/10.4236/anp.2021.102005>
26. Meng F., Ji H., Yuan Z. et al. // IEEE Sens. J. 2021. V. 21. № 9. P. 10915.  
<https://doi.org/10.1109/JSEN.2021.3060401>
27. Zhao W.-J., Ding K.-L., Chen Y.-S. et al. // IEEE Sens. J. 2020. V. 20. № 18. P. 10433.  
<https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.2993055>
28. Gaidan I., Asbia S., Brabazon D. et al. // AIP Conference Proceedings. 2017. V. 1896. № 1.  
<https://doi.org/10.1063/1.5008246>
29. Zhang M., Xue T., Xu S. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 7. P. 5842.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.130>
30. Ruiz A.M., Sakai G., Cornet A. et al. // Sens. Actuators, B: Chem. 2003. V. 93. № 1–3. P. 509.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00183-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00183-7)
31. Pi M., Zheng L., Luo H. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2021. V. 54. № 15. P. 155107.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/abd8f0>
32. Beknalkar S.A., Patil V.L., Harale N.S. et al. // Sens. Actuators, A: Phys. 2020. V. 304. P. 111882.  
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.111882>
33. Zeng J., Hu M., Wang W. et al. // Sens. Actuators, B: Chem. 2012. V. 161. № 1. P. 447.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.10.059>
34. Ahmad R., Majhi S.M., Zhang X. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2019. V. 270. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.05.006>
35. Jones A., Jones T.A., Mann B. et al. // Sens. Actuators. 1984. V. 5. № 1. P. 75.  
[https://doi.org/10.1016/0250-6874\(84\)87008-0](https://doi.org/10.1016/0250-6874(84)87008-0)
36. Basu S., Dutta A. // Sens. Actuators, B: Chem. 1994. V. 22. № 2. P. 83.  
[https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)87004-7](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)87004-7)
37. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 11. P. 1415.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023617110195>
38. Sberveglieri G., Nelli P., Groppelli S. et al. // Mater. Sci. Eng., B. 1990. V. 7. № 1–2. P. 63.  
[https://doi.org/10.1016/0921-5107\(90\)90010-9](https://doi.org/10.1016/0921-5107(90)90010-9)
39. Lampe U., Müller J. // Sens. Actuators. 1989. V. 18. № 3–4. P. 269.  
[https://doi.org/10.1016/0250-6874\(89\)87034-9](https://doi.org/10.1016/0250-6874(89)87034-9)
40. Traversa E., Bearzotti A. // Sens. Actuators, B: Chem. 1995. V. 23. № 2–3. P. 181.  
[https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)01271-I](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)01271-I)
41. Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 6. P. 7756.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.279>
42. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1519.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618110189>
43. Mokrushin A.S., Gorban' Y.M., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 9. P. 1447.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090072>
44. Kaushik V.K., Mukherjee C., Sen P.K. // J. Mater. Sci. - Mater. Electron. 2018. V. 29. № 17. P. 15156.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-018-9657-0>
45. Alias A., Hazawa K., Kawashima N. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2011. V. 50. P. 01BG05.  
<https://doi.org/10.1143/JJAP.50.01BG05>
46. Park J.-H., Choi Y.-J., Park J.-G. // J. Cryst. Growth. 2005. V. 280. № 1–2. P. 161.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.03.047>
47. Xiao C., Yang T., Chuai M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. № 1. P. 325.  
<https://doi.org/10.1039/C5CP04183J>
48. Chang J., Ahmad M., Wlodarski W. et al. // Sensors. 2013. V. 13. № 7. P. 8445.  
<https://doi.org/10.3390/s130708445>
49. Liu F.-T., Gao S.-F., Pei S.-K. et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2009. V. 40. № 5. P. 528.  
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2009.03.008>
50. Zhiyong Fan, Lu J.G. // IEEE Trans. Nanotechnol. 2006. V. 5. № 4. P. 393.  
<https://doi.org/10.1109/TNANO.2006.877428>
51. Liao L., Lu H.B., Li J.C. et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 5. P. 1900.  
<https://doi.org/10.1021/jp065963k>
52. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Averin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 638.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621050119>
53. 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>
54. 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>
55. 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>
56. Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 773. P. 1023.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.274>
57. Mokrushin A.S., Gorban Y.M., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 594.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621040173>
58. Ambardekar V., Bandyopadhyay P.P., Majumder S.B. // Sens. Actuators, B: Chem. 2019. V. 290. № September 2018. P. 414.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.003>
59. McConnell C., Kanakaraj S.N., Dugre J. et al. // ACS Omega. 2020. V. 5. № 1. P. 487.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03023>
60. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Simonenko T.L. et al. // Mater. Sci. Eng., B. 2021. V. 271. P. 115233.  
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115233>
61. Chen M., Wang Z., Han D. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 26. P. 12763.  
<https://doi.org/10.1021/jp201816d>