

Газовые сенсоры на основе наноструктур двойных и тройных оксидных систем

С. С. Налимова^{1✉}, В. А. Мошников¹, З. В. Шомахов², В. М. Кондратьев^{3,4}

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
"ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, Нальчик, Россия

³Московский физико-технический институт (национальный
исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

⁴Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет
им. Ж. И. Алфёрова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

✉ sskarpova@list.ru

Аннотация

Введение. Наноматериалы на основе бинарных и многокомпонентных оксидных систем представляют интерес для разработки катализаторов, фотокатализаторов, газовых сенсоров, солнечных элементов, а также во многих других областях. Для получения оксидных систем различного состава наиболее эффективными методами являются методы химического соосаждения, а также двухстадийные подходы.

Цель работы. Разработка сенсорных наноматериалов на основе ZnO, тройных оксидных наносистем Zn–Fe–O и Zn–Sn–O, а также разработка методов диагностики особенностей свойств этих материалов.

Материалы и методы. В данной статье методом химического соосаждения синтезированы нанопорошки ZnO и ZnFe₂O₄, а также получены наноструктуры ZnFe₂O₄ и Zn₂SnO₄ модифицированием наностержней ZnO. Химический состав и микроструктура поверхности исследованы с помощью растровой электронной микроскопии, дифракции обратнорассеянных электронов, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Проанализирован отклик образцов к парам органических растворителей.

Результаты. Обнаружено, что величина отклика образцов оксида цинка и цинкового феррита, полученных методом химического соосаждения, на 2–4 порядка больше, чем модифицированных наностержней оксида цинка. Формирование тройных оксидных наноструктур приводит к увеличению сенсорного отклика наностержней оксида цинка. Этот эффект объяснен образованием адсорбционных центров различного типа при формировании таких систем. Образцы, полученные химическим соосаждением, показали чрезвычайно высокий сенсорный отклик. Это может быть связано с формированием фрактальных структур со свойствами перколяционного кластера на границе порога протекания.

Заключение. Химическим соосаждением получены оксидные наноструктуры ZnO и ZnFe₂O₄, проявляющие очень высокий сенсорный отклик к парам ацетона и этанола. Разработаны способы формирования многокомпонентных оксидных систем, обладающих улучшенными сенсорными свойствами по сравнению с исходными наностержнями оксида цинка. Полученные сенсорные наноматериалы перспективны для использования в качестве чувствительных слоев газовых сенсоров для обнаружения паров органических растворителей.

Ключевые слова: оксид металла, газовый сенсор, наноструктуры, химическое соосаждение, гидротермальный синтез

Для цитирования: Газовые сенсоры на основе наноструктур двойных и тройных оксидных систем / С. С. Налимова, В. А. Мошников, З. В. Шомахов, В. М. Кондратьев // Изв. вузов России. Радиоэлектроника. 2024. Т. 27, № 2. С. 105–118. doi: 10.32603/1993-8985-2024-27-2-105-118

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 16.02.2024; принята к публикации после рецензирования 18.03.2024; опубликована онлайн 29.04.2024



Gas Sensors Based on Nanostructures of Binary and Ternary Oxide Systems

Svetlana S. Nalimova^{1✉}, Vyacheslav A. Moshnikov¹,
Zamir V. Shomakhov², Valeriy M. Kondratev^{3,4}

¹Saint Petersburg Electrotechnical University, St Petersburg, Russia

²Kabardino-Balkarian State University n. a. H. M. Berbekov, Nalchik, Russia

³Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia

⁴Alferov University, St Petersburg, Russia

✉ sskarpova@list.ru

Abstract

Introduction. Nanomaterials based on binary and multicomponent oxides are of interest for the development of catalysts, photocatalysts, gas sensors, solar cells, as well as in other fields. The most effective methods to produce oxide systems of various compositions are those of chemical co-deposition, as well as two-stage approaches.

Aim. To develop sensor nanomaterials based on ZnO, Zn–Fe–O, and Zn–Sn–O ternary oxide nanosystems, as well as to develop methods for assessing their properties.

Materials and methods. ZnO and ZnFe₂O₄ nanopowders were synthesized by chemical coprecipitation, and ZnFe₂O₄ and Zn₂SnO₄ nanostructures were produced by modifying ZnO nanowires. The surface chemical composition and microstructure were studied using scanning electron microscopy, backscattered electron diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy. The sensor responses of the samples to vapors of organic solvents were analyzed.

Results. The response value of zinc oxide and zinc ferrite samples synthesized by chemical coprecipitation was found to be 2–4 orders of magnitude higher than that of modified zinc oxide nanowires. The formation of ternary oxide nanostructures led to an increase in the sensor response of zinc oxide nanowires. This effect can be explained by the formation of adsorption sites of various types during formation of such systems. The samples produced by chemical coprecipitation showed an extremely high sensor response. This may be due to the formation of fractal structures at the percolation threshold.

Conclusion. ZnO and ZnFe₂O₄ oxide nanostructures produced by chemical coprecipitation exhibit a high sensor response to acetone and ethanol vapors. Methods for the formation of multicomponent oxide systems with improved sensor properties compared to the original zinc oxide nanowires were developed. The resultant sensor nanomaterials are promising for use as sensitive layers of gas sensors for detecting organic solvent vapors.

Keywords: metal oxide, gas sensor, nanostructures, chemical coprecipitation, hydrothermal synthesis

For citation: Nalimova S. S., Moshnikov V. A., Shomakhov Z. V., Kondratev V. M. Gas Sensors Based on Nanostructures of Binary and Ternary Oxide Systems. Journal of the Russian Universities. Radioelectronics. 2024, vol. 27, no. 2, pp. 105–118. doi: 10.32603/1993-8985-2024-27-2-105-118

Conflict of interest. The authors declare no conflicts of interest.

Submitted 16.02.2024; accepted 18.03.2024; published online 29.04.2024

Введение. В настоящее время активно разрабатываются наносистемы на основе бинарных и многокомпонентных оксидов со свойствами, которые обуславливают возможность их применения в различных областях, например источниках света [1], прозрачных проводящих покрытиях [2], фотодетекторах [3], газовых сенсорах [4, 5], фотоэлектрохимическом расщеплении воды [6], фотовольтаике [7, 8], катализе [9, 10].

Обнаружено, что каталитическая актив-

ность многокомпонентных оксидных систем в ряде случаев может существенно увеличиваться по сравнению с отдельными их компонентами [11, 12]. При этом такое улучшение свойств может быть использовано при создании как эффективных катализаторов, в том числе фотокатализаторов [13, 14], так и газовых сенсоров [15–17]. Традиционно научные группы, занимающиеся катализом, анализируют процессы на поверхности материалов [18]. Примером

таких каталитических процессов являются реакции с изменением валентности, например реакция Фентона [19].

Принцип работы газовых сенсоров определяется перераспределением электронной плотности, а также протекающего через сенсор тока в зависимости от поверхностных процессов. В этом случае становятся важными требования перколяции и минимальных размеров [20]. Одними из наиболее информативных методов для анализа этих свойств являются спектроскопия импеданса и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Разработаны методы получения наночастиц многокомпонентных оксидов металлов, такие как золь-гель [20–23], гидротермальный синтез [24–26], соосаждение [27, 28] и микроэмульсионный метод [29]. Среди них метод химического соосаждения выделяется простотой, экономической эффективностью, низкими температурами и малым временем синтеза [30]. При этом основным его недостатком является склонность образующихся наночастиц к агрегации.

Для получения структур тройных оксидных систем с требуемой морфологией поверхности, например в виде одномерных объектов, применяются двухэтапные методы [31]. Основная идея состоит в том, что на первом этапе задают форму объекта, при этом синтезируют бинарный оксидный материал, а на втором этапе добавляют дополнительный компонент.

Целью описанных исследований является разработка сенсорных наноматериалов на основе ZnO, тройных оксидных наносистем Zn–Fe–O и Zn–Sn–O, а также разработка методов диагностики особенностей химического состава поверхности и электрофизических свойств этих материалов для применения в газовой сенсорике.

Методы. Наноструктуры оксида цинка и цинкового феррита были получены методом химического соосаждения.

Порошок ZnO был получен из водного раствора $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В раствор соли добавлялся водный раствор NH_4OH при постоянном перемешивании до достижения $\text{pH} = 7$. Для удаления непрореагировавших ионов проводился диализ полученных смесей в течение суток. Раствор с осадком помещали внутри полупроницаемого мешочка, который снаружи омывался часто сменяемой водой. Содержание

осажденных гидроксидов оставалось постоянным, так как мембрана непроницаема для них, а непрореагировавшие ионы постепенно диффундировали в воду и удалялись. После этого осадок центрифугировался, сушился 24 ч при температуре 80 °C, а затем отжигался 3 ч при 350 °C. Порошок ZnFe_2O_4 был получен методом химического соосаждения из водного раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при молярном соотношении $\text{Zn}:\text{Fe} = 1:2$. В качестве осадителя использовался водный раствор NaOH, который при постоянном перемешивании добавлялся к раствору солей до значения $\text{pH} = 9$. После перемешивания реакционной смеси в течение 1 ч при 70 °C и последующего диализа в течение суток осадок был центрифугирован и высушен при 120 °C. Порошок отжигали в течение 2 ч при температуре 500 °C.

Слои тройных оксидных систем Zn–Fe–O и Zn–Sn–O получены в результате постобработки наностержней оксида цинка.

Первым этапом синтеза наностержней оксида цинка являлось получение зародышевого слоя наночастиц оксида цинка. Для этого водный раствор $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 0.005 моль/л распределяли по поверхности вращающейся подложки. Полученные слои отжигали при 500 °C в течение 15 мин. Гидротермальный синтез проводили при помещении подложек с предварительно синтезированными наночастицами оксида цинка в раствор, содержащий нитрат цинка и гексаметиленetetрамин в эквимольных концентрациях (0.025 моль/л), и выдержке при 85 °C в течение 60 мин. Полученные образцы промывали дистиллированной водой, сушили при комнатной температуре и отжигали в течение 30 мин при температуре 500 °C.

На основе полученных наностержней оксида цинка были синтезированы многокомпонентные оксидные наноструктуры.

Для модифицирования оксида цинка железом слои, состоящие из массивов наностержней оксида цинка, помещали в водный раствор сульфата железа $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 0.025 моль/л и выдерживали при комнатной температуре в течение 30 мин, после чего промывали дистиллированной водой, высушивали при комнатной температуре и отжигали при 500 °C в течение 30 мин.

Модифицирование оксида цинка оловом осуществляли при гидротермальной обработке наностержней ZnO в водно-спиртовом растворе (60 % H₂O, 40 % C₃H₇OH) станната калия K₂SnO₃·3H₂O (0.005 моль/л) и мочевины CH₄N₂O (0.156 моль/л). Синтез проводили при температуре 170 °С в течение 30 мин. После этого образцы промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе и отжигали при 500 °С в течение 15 мин.

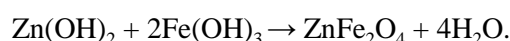
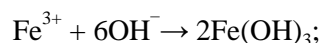
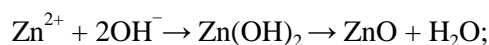
Исследование полученных образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и дифракции обратнорассеянных электронов (Zeiss Supra 25, Zeiss, Германия). Диагностику методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выполняли на спектрометре K-Alpha (Thermo Scientific, США) с использованием монохроматического источника рентгеновского излучения Al Kα (λ = 1486.6 эВ). Остаточное давление в аналитической камере составляло ~ 4·10⁻⁹ мбар.

Сенсорные свойства полученных образцов проанализированы при воздействии паров органических растворителей (ацетон, изопропанол, этанол) с концентрацией 1000 ppm. Сенсорный отклик *S* рассчитывали как отношение сопротивления образца в атмосфере воздуха к его сопротивлению в присутствии целевого газа. Электрофизические свойства образцов, полученных методом химического соосаждения, исследовали с помощью спектроскопии импеданса в частотном интервале от 100 Гц до 1 МГц. Из оксидных нанопорошков, синтезированных методом химического соосаждения, были получены таблетки, на поверхность которых были нанесены контактные площадки с помощью контактола.

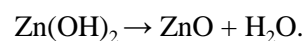
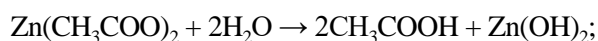
Результаты. Первым этапом метода химического соосаждения является растворение солей металлов в воде. Конденсация обычно начинается с кислотно-основных реакций при добавлении основания к низковалентным аквакатионам или кислоты к высоковалентным окси-анионам. Размер конденсированных частиц зависит от многих параметров, таких как pH, концентрация или температура, но главным среди них является соотношение концентрации гидроксильных групп и катионов металла. Ре-

акции ионов Zn²⁺ и Fe³⁺ с ионами OH⁻ гидроксида аммония или гидроксида натрия приводят к образованию осадков Zn(OH)₂ и Fe(OH)₃. При их отжиге образуются оксиды ZnO и α-Fe₂O₃. Если осадок содержит гидроксиды цинка и железа, то в результате отжига образуется ZnFe₂O₄.

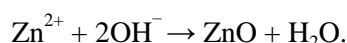
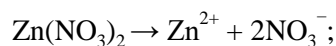
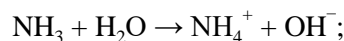
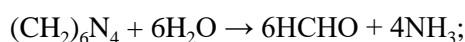
Таким образом, химическое соосаждение оксида цинка и цинкового феррита включает следующие химические реакции [32]:



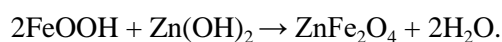
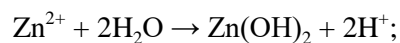
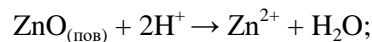
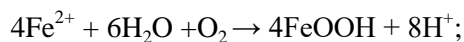
Наночастицы оксида цинка, используемые в качестве зародышевого слоя при получении наностержней оксида цинка, образуются следующим образом:



В результате гидротермального синтеза происходят следующие процессы, приводящие к формированию наностержней оксида цинка:

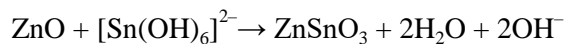


При модифицировании наностержней оксида цинка железом, в водном растворе, содержащем сульфат железа и оксид цинка, происходят следующие процессы:

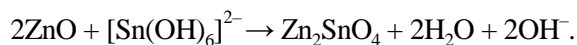


Рассмотрим образование станната цинка в результате взаимодействия наностержней оксида цинка со станнатом калия и мочевиной в гидротермальных условиях. При гидролизе мочевины образуются ионы OH⁻, которые реагируют с H₂SnO₄, образующейся при гидролизе станната калия. В результате образуются ионы [Sn(OH)₆]²⁻,

при взаимодействии которых с наностержнями ZnO протекает следующая реакция:



или



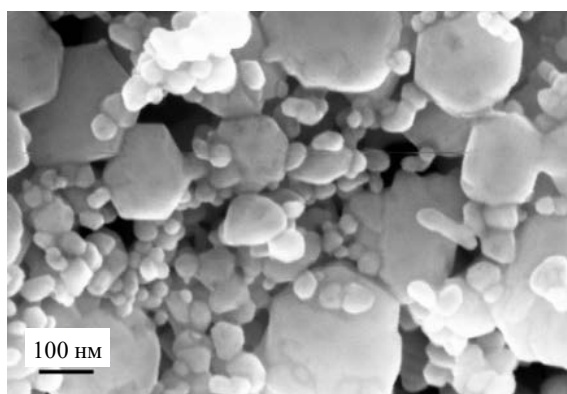
На рис. 1 и 2 приведены результаты исследования полученных образцов методом растровой электронной микроскопии. Показано, что полученный химическим соосаждением нанопорошок ZnO состоит из частиц размером от 10 до 200 нм, а размер наночастиц ZnFe_2O_4 составляет около 10 нм. В результате модифицирования наностержней оксида цинка в растворе сульфата железа происходит незначительное растворение наностержней с формированием на их поверхности неравномерного по толщине слоя (рис. 2, а). Поверхность наностержней оксида цинка после их гидротер-

мальной обработки в растворе станната калия покрыта однородным слоем (рис. 2, б).

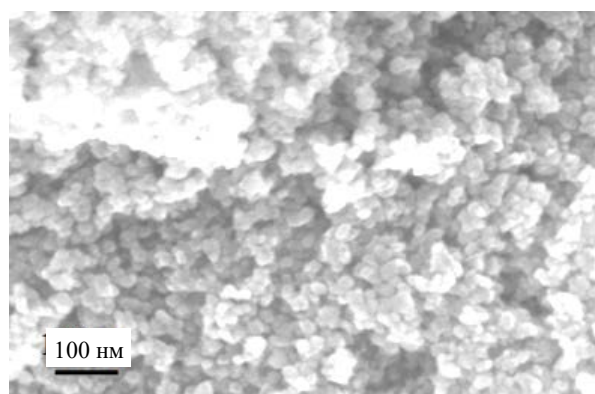
Далее проведен анализ состава полученных нанообъектов двойных и тройных оксидных систем. Для этого был применен метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, позволяющий проанализировать особенности окружения атомов на поверхности, а следовательно, и формирование сложных многокомпонентных наноструктур.

На рис. 3 представлены спектры ZnFe_2O_4 , полученного методом химического соосаждения, а также тройных оксидных систем Zn–Fe–O и Zn–Sn–O. На всех спектрах присутствуют пики элементов, соответствующих химической формуле исследуемых материалов, а также углерод, всегда присутствующий на поверхности [33, 34].

Проведен анализ спектров основных уровней железа и олова в образцах, полученных



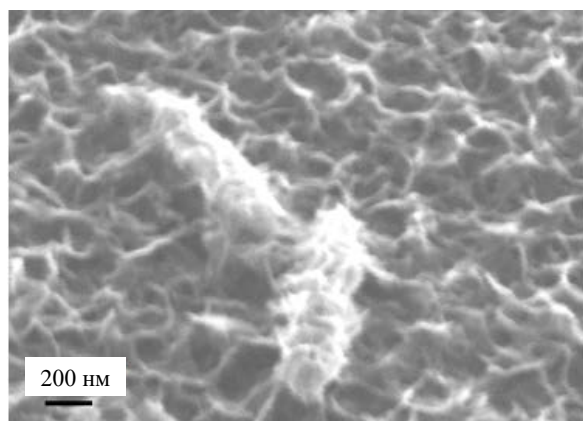
а



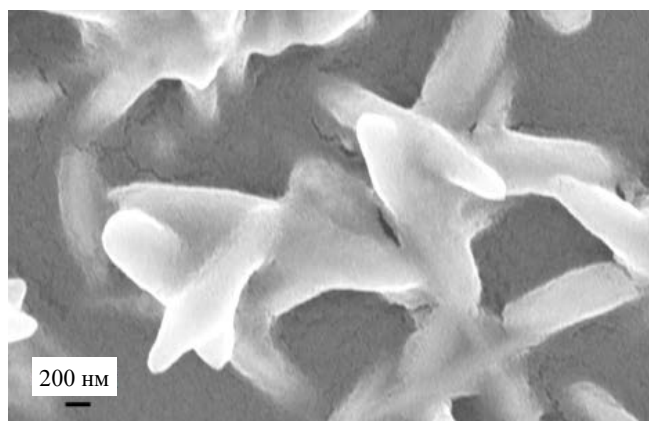
б

Рис. 1. РЭМ-изображения оксидных наноструктур, полученных методом химического соосаждения: а – ZnO; б – ZnFe_2O_4

Fig. 1. SEM images of oxide nanostructures produced by chemical coprecipitation: а – ZnO; б – ZnFe_2O_4



а



б

Рис. 2. РЭМ-изображения оксидных наноструктур, полученных модифицированием наностержней оксида цинка:

а – Zn–Fe–O; б – Zn–Sn–O

Fig. 2. SEM images of oxide nanostructures produced by modifying zinc oxide nanowires: а – Zn–Fe–O; б – Zn–Sn–O

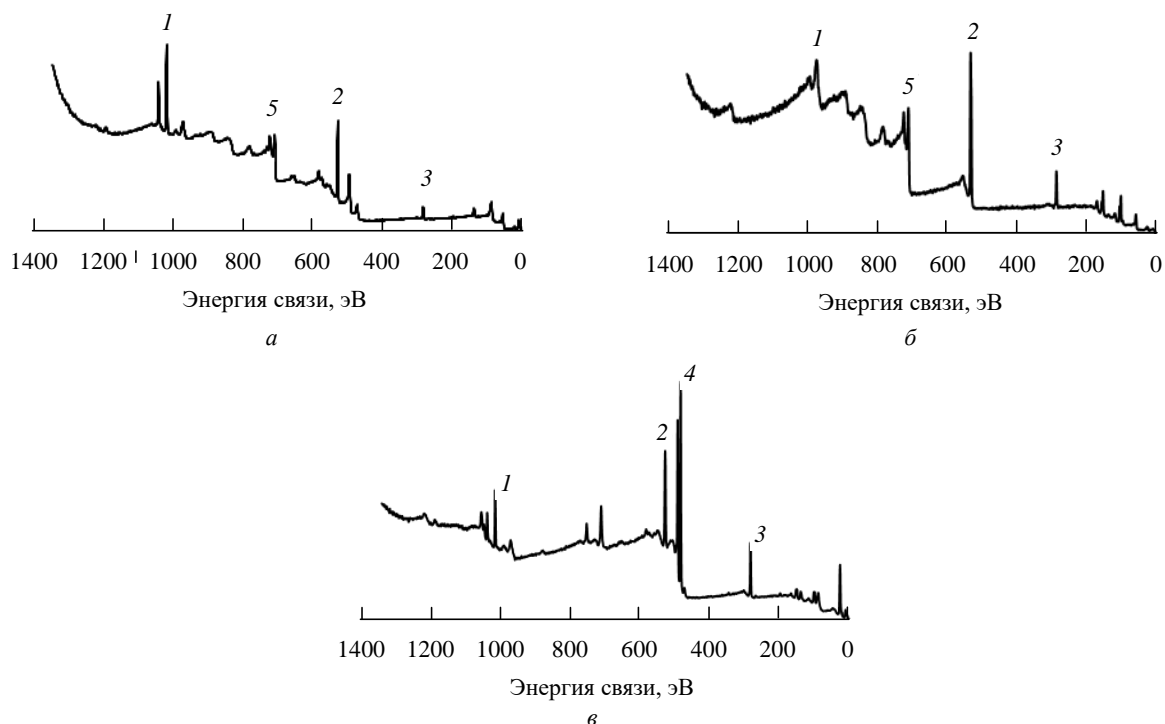


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры синтезированных образцов: *a* – ZnFe_2O_4 , полученный методом химического соосаждения; *б* – Zn-Fe-O , полученный постобработкой наностержней оксида цинка; *в* – Zn-Sn-O , полученный постобработкой наностержней оксида цинка (1 – $\text{Zn}2p$; 2 – $\text{O}1s$; 3 – $\text{C}1s$; 4 – $\text{Sn}3d$; 5 – $\text{Fe}2p$)

Fig. 3. X-ray photoelectron spectra of synthesized samples: *a* – ZnFe_2O_4 produced by chemical coprecipitation; *б* – Zn-Fe-O produced by post-treatment of zinc oxide nanowires; *в* – Zn-Sn-O produced by post-treatment of zinc oxide nanowires (1 – $\text{Zn}2p$; 2 – $\text{O}1s$; 3 – $\text{C}1s$; 4 – $\text{Sn}3d$; 5 – $\text{Fe}2p$)

модифицированием наностержней оксида цинка, который позволяет оценить степень окисления данных элементов и эффективность проведенного синтеза. На спектре уровня $\text{Fe}2p$ (рис. 4, *a*) присутствуют два пика: $\text{Fe}2p_{3/2}$ (710.9 эВ) и $\text{Fe}2p_{1/2}$ (724.6 эВ), образующиеся вследствие спин-орбитального расщепления, а также рас-

положенный между ними пик сателлитов (719 эВ). При выходе фотоэлектрона основного уровня $2p$ наблюдался переход электрона с $3d$ -орбитали на свободную $4s$ -орбиталь. Этот процесс переноса является причиной появления пика сателлитов в фотоэлектронном спектре уровня $\text{Fe}2p$. Вследствие спин-

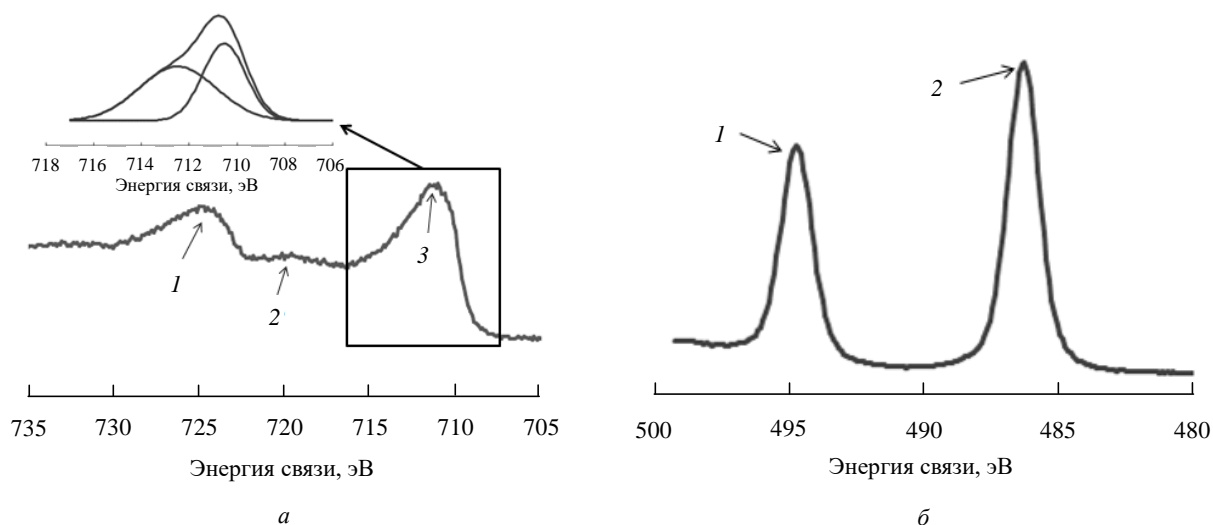


Рис. 4. Спектры основных уровней: *a* – $\text{Fe}2p$ (1 – $\text{Fe}2p_{1/2}$; 2 – пик сателлитов; 3 – $\text{Fe}2p_{3/2}$); *б* – $\text{Sn}3d$ (1 – $\text{Sn}3d_{3/2}$; 2 – $\text{Sn}3d_{5/2}$)

Fig. 4. The spectra of the core levels: *a* – $\text{Fe}2p$ (1 – $\text{Fe}2p_{1/2}$; 2 – satellite peak; 3 – $\text{Fe}2p_{3/2}$); *б* – $\text{Sn}3d$ (1 – $\text{Sn}3d_{3/2}$; 2 – $\text{Sn}3d_{5/2}$)

орбитального взаимодействия пик $\text{Fe}2p_{3/2}$ является узким и более интенсивным, чем пик $\text{Fe}2p_{1/2}$. Пик $\text{Fe}2p_{3/2}$ сопровождается появлением пика спутников с разницей энергий связи 8 эВ. Несимметричная форма пиков говорит о наличии в них нескольких составляющих. Деконволюция спектра $\text{Fe}2p_{3/2}$ на гауссовы составляющие позволила выявить два пика с энергиями связи 712.5 и 710.5 эВ, обусловленных ионами Fe^{3+} в октаэдрическом окружении [35]. Энергия связи пика спутников больше для Fe^{3+} (8 эВ), чем для Fe^{2+} [36]. Сравнение положения пика $\text{O}1s$, соответствующего кислороду кристаллической решетки в наностержнях оксида цинка до (529.6 эВ) и после (529.9 эВ) модифицирования в растворе сульфата железа показало, что в результате модифицирования происходит его сдвиг в сторону больших энергий связи [34]. Это может быть связано с тем, что энергия связи $\text{Fe}-\text{O}$ больше, чем $\text{Zn}-\text{O}$ [37]. Энергия связи уровня олова $\text{Sn}3d$ (рис. 4, б) в образце нано-

стержней оксида цинка, модифицированных в растворе станната калия и мочевины, соответствует олову со степенью окисления 4+ (486.4 эВ – подуровень $\text{Sn}3d_{5/2}$; 494.8 эВ – подуровень $\text{Sn}3d_{3/2}$). Эти значения совпадают с энергией связи олова в соединениях станната цинка [38].

Для анализа эффективности предложенных методов модификации наностержней оксида цинка был проведен анализ локальным методом дифракции обратнорассеянных электронов. Полученные дифракционные картины, представленные на рис. 5, соответствуют: а – ZnFe_2O_4 ; б – Zn_2SnO_4 [39, 40]. На вставках приведены точки, в которых проводился анализ.

Величины сенсорного отклика полученных образцов бинарных и тройных оксидных систем представлены в таблице.

Исследование сенсорных свойств полученных образцов при детектировании паров органических растворителей показало, что величина отклика образцов оксида цинка и цинкового

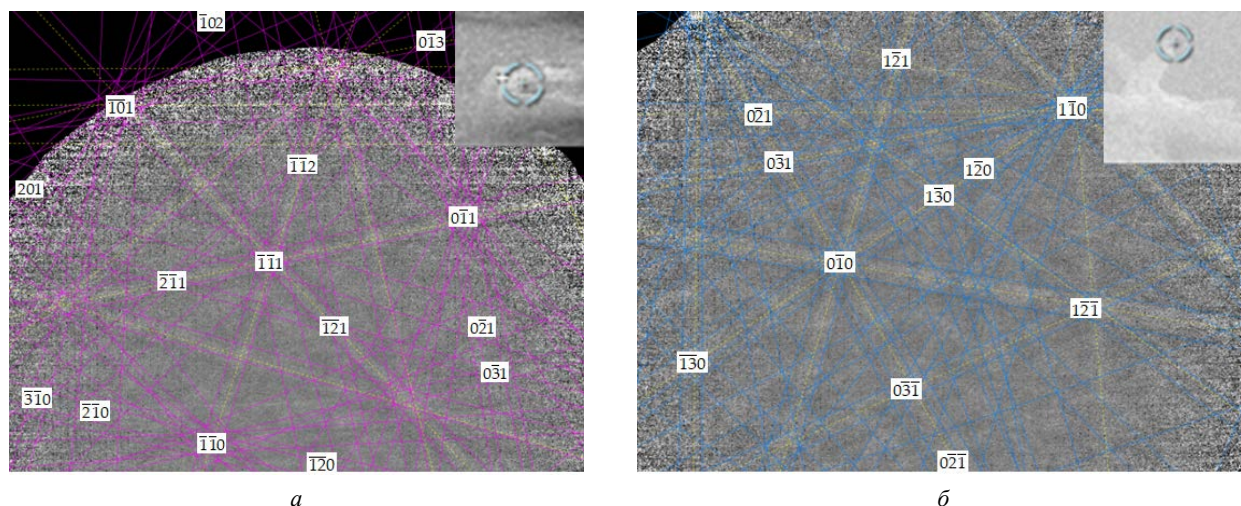


Рис. 5. Картины Кикучи: а – ZnFe_2O_4 (размер РЭМ-изображения на вставке – 2.5×2.5 мкм); б – Zn_2SnO_4 (размер РЭМ-изображения на вставке – 10×10 мкм)

Fig. 5. Kikuchi patterns: а – ZnFe_2O_4 (the size of the SEM image on the insert is 2.5×2.5 μm); б – Zn_2SnO_4 (the size of the SEM image on the insert is 10×10 μm)

Сенсорные свойства образцов

Sensor properties of samples

Образец	Рабочая температура, °C	S (ацетон)	S (изопропанол)	S (этанол)
ZnO (соосаждение)	300	1500	–	35
ZnFe_2O_4 (соосаждение)		100 000	–	200
Zn–Sn–O	250	3.6	7.3	–
Zn–Fe–O		–	3.5	–

феррита, полученных методом химического соосаждения, на 2–4 порядка больше, чем модифицированных наностержней оксида цинка. Для объяснения полученных результатов использована модель, учитывающая фрактальные свойства полученных сенсорных слоев.

Обнаружено, что формирование тройных оксидных наноструктур приводит к увеличению сенсорного отклика наностержней оксида цинка. Так, при формировании станната цинка отклик к парам изопропилового спирта увеличивается в 2.9 раза, а при формировании цинкового феррита – в 1.4 раза. Цинковый феррит, полученный методом химического соосаждения, обладает лучшими сенсорными свойствами по сравнению с оксидом цинка. Так, его отклик к парам ацетона превышает отклик оксида цинка в 67 раз, а к парам этанола – в 5.7 раза.

Увеличение отклика многокомпонентных оксидов может быть объяснено наличием на их поверхности адсорбционных центров с различными свойствами. Взаимодействие оксида металла включает следующие основные стадии: диффузия компонентов к поверхности, адсорбция, собственно каталитическая реакция (химические превращения на поверхности, обычно несколько стадий), десорбция и обратная диффузия продуктов реакции. В большинстве газовых сенсоров отклик проводимости определяется эффективностью каталитических реакций с участием детектируемого газа, происходящих на поверхности газочувствительного слоя. Выделяют кислотно-основные реакции (переход протона) и окислительно-восстановительные (переход электрона). Установлено, что кислотно-основные реакции следует сопоставлять с кислотно-основными свойствами Льюиса, которые, в свою очередь, определяются электроотрицательностью. Большинство окислительно-восстановительных реакций, протекающих при взаимодействии газа с поверхностью оксида металла, ограничены стадией, в которой происходит разрыв связи между хемосорбированным кислородом и катионом металла, поэтому скорость реакции определяется энергией связи между ними. Улучшенными газочувствительными свойствами могут обладать материалы, содержащие адсорбционные центры с разными окислительно-восстановительными и кислотно-основ-

ными свойствами. В многокомпонентных оксидах металлов катионы, как правило, имеют разную электроотрицательность, следовательно, различные кислотно-основные свойства. В окислительно-восстановительных реакциях участвует хемосорбированный кислород, адсорбционными центрами для которого являются кислородные вакансии, содержание которых также увеличивается при создании многокомпонентных оксидных систем.

Формирование материалов с фрактальной структурой в методе химического соосаждения возможно вследствие процессов испарения ОН-групп при отжиге. В результате образуется пористая структура. Полученные высокие значения сенсорного отклика могут быть интерпретированы, если предположить, что структура имеет вид перколяционного стягивающего кластера. Переход такой системы через порог протекания сопровождается резким изменением сопротивления. Для описания сенсорных свойств полученных материалов была выбрана модель фрактала Мандельброта–Гивена [41, 42]. Кислород, адсорбирующийся на зернах материала, представляющих собой проводящие ветви фрактала, за счет образования области обедненной носителями заряда, блокирует протекание тока по ним. В результате проводящими свойствами обладают не все ветви, и ток протекает по извилистому маршруту. После реакции адсорбированных ионов кислорода с молекулами восстанавливающих газов и уменьшения толщины области обедненного заряда заблокированные ветви снова могут участвовать в протекании тока через образец. При этом в результате таких процессов сопротивление может изменяться очень сильно. Вклад протекания тока по сложному петлеобразному пути может быть замечен при исследовании электрофизических свойств сенсорных материалов методом спектроскопии импеданса. На рис. 6 представлена диаграмма Найквиста образца оксида цинка, полученного химическим соосаждением. Наблюдаемая на низких частотах полуокружность в области отрицательных значений Z'' связана с влиянием индуктивных свойств вследствие петлеобразного пути протекания тока. Следовательно, спектроскопия импеданса является эффективным методом для анализа фрактальных сенсорных структур.

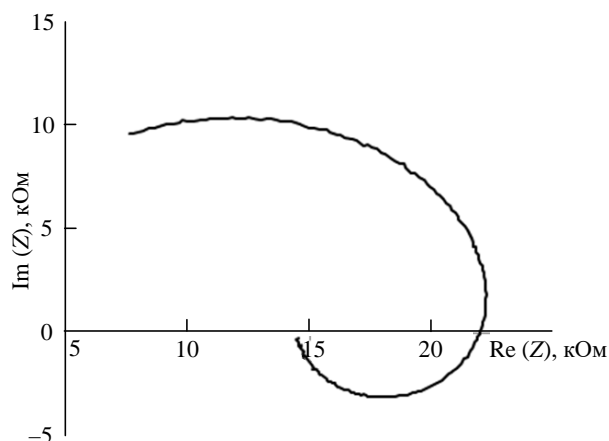


Рис. 6. Диаграмма Найквиста образца ZnO, полученного методом химического соосаждения

Fig. 6. Nyquist diagram of ZnO sample produced by chemical coprecipitation

Закключение. В работе химическим соосаждением были получены оксидные наноструктуры ZnO и ZnFe_2O_4 , проявляющие очень высокий сен-

сорный отклик к парам органических растворителей, достигающий 10^5 . Также разработаны способы формирования многокомпонентных оксидных систем при модифицировании наностержней оксида цинка железом и оловом. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что при формировании многокомпонентных наноструктур на их поверхности присутствуют активные центры различного типа, представляющие собой катионы металлов в различном окружении, кислородные вакансии. При этом увеличивается сенсорный отклик к парам органических растворителей. Разработана методика на основе спектроскопии импеданса, позволяющая проанализировать особенности изменения протекания тока в сенсорных слоях с фрактально-перколяционной структурой. Полученные результаты представляют интерес для создания газовых сенсоров с улучшенными характеристиками.

Авторский вклад

Налимова Светлана Сергеевна – синтез образцов; измерение сенсорных свойств; анализ экспериментальных результатов.

Мошников Вячеслав Алексеевич – постановка задачи; анализ экспериментальных результатов.

Шомахов Замир Валериевич – исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Кондратьев Валерий Михайлович – исследование образцов методом дифракции обратнорассеянных электронов.

Author's contribution

Svetlana S. Nalimova, synthesis of samples; study of sensor properties; analysis of experimental results.

Vyacheslav A. Moshnikov, problem statement; analysis of experimental results.

Zamir V. Shomakhov, study of samples by X-ray photoelectron spectroscopy.

Valeriy M. Kondratev, study of samples by backscattered electron diffraction.

Список литературы

1. Deep-Level Emission Tailoring in ZnO Nanostructures Grown via Hydrothermal Synthesis / S. A. Kadinskaya, V. M. Kondratev, I. K. Kindyushov, O. Yu. Koval, D. I. Yakubovsky, A. Kusnetsov, A. I. Liha-chev, A. V. Nashchekin, I. Kh. Akopyan, A. Yu. Serov, M. E. Labzovskaya, S. V. Mikushev, B. V. Novikov, I. V. Shtrom, A. D. Bolshakov // *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13. P. 58. doi: 10.3390/nano13010058
2. Amorphous Films of Ternary Zinc and Tin Oxides for Transparent Electronics / S. I. Rembeza, S. A. Belousov, N. N. Kosheleva, E. S. Rembeza, T. V. Svistova, E. Suvaci, E. Ozel, G. Tuncolu, C. Aciksari // *Technical Physics Letters*. 2018. Vol. 44, № 11. P. 984–987. doi: 10.1134/S1063785018110147
3. Comprehensive Review of One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructure Photodetectors / T. Zhai, X. Fang, M. Liao, X. Xu, H. Zeng, B. Yoshio, D. A. Golberg // *Sensors*. 2009. Vol. 9. P. 6504–6529. doi: 10.3390/s90806504
4. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors / C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao // *Sensors*. 2010. Vol. 10, iss. 3. P. 2088–2106. doi: 10.3390/s100302088
5. Coral-like ZnFe_2O_4 –ZnO mesoporous heterojunction architectures: synthesis and enhanced sensing properties for triethylamine / T. Yang, X. Yang, M. Zhu, H. Zhao, M. Zhang // *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2020. Vol. 7, iss. 9. P. 1918–1926. doi: 10.1039/d0qi00134a
6. Inverted Configuration of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ on 3D-ZnO/ZnSnO₃ Bilayer System for Highly Efficient Photoelectrochemical Water Splitting / C. T. Altaf, N. S. Sahsuvar, N. Abdullayeva, O. Coskun, A. Kumtepe, E. Karagoz, M. Sankir, N. D. Sankir // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2020. Vol. 8, iss. 40.

P. 15209–15222. doi: 10.1021/acssuschemeng.0c04846

7. Preparation and Photovoltaic Evaluation of CuO@Zn(Al)O-Mixed Metal Oxides for Dye Sensitized Solar Cell / M. B. A. Bashir, A. H. Rajpar, E. Y. Salih, E. M. Ahmed // *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13, iss. 5. P. 802. doi: 10.3390/nano13050802

8. Solar Cells Based on Complex Oxides / S. S. Kozlov, L. L. Larina, A. B. Nikolskaia, O. V. Almjashaeva, O. V. Proskurina, O. I. Shevaleevskiy // *Technical Physics Letters*. 2021. Vol. 47. P. 283–286. doi: 10.1134/S1063785021030226

9. Highly dispersed Fe–Ce mixed oxide catalysts confined in mesochannels toward low-temperature oxidation of formaldehyde / J. Fan, X. Niu, W. Teng, P. Zhang, W.-X. Zhang, D. Zhao // *J. of Materials Chemistry A*. 2020. Vol. 8, iss. 33. P. 17174–17184. doi: 1039/D0TA05473A

10. Ni–Fe–Al mixed oxide for combined dry reforming and decomposition of methane with CO₂ utilization / Y. Kim, H. S. Lim, M. Lee, J. W. Lee // *Catalysis Today*. 2021. Vol. 368. P. 86–95. doi: 10.1016/j.cattod.2020.02.030

11. Ce–Fe–Mn ternary mixed-oxide catalysts for catalytic decomposition of ozone at ambient temperatures / X. Chen, Z. Zhao, S. Liu, J. Huang, J. Xie, Y. Zhou, Z. Pan, H. Lu // *J. of Rare Earths*. 2020. Vol. 38. P. 175–181. doi: 10.1016/j.jre.2019.01.010

12. MgFe and Mg–Co–Fe mixed oxides derived from hydrotalcites: Highly efficient catalysts for CO_x free hydrogen production from NH₃ / S. Podila, H. Driss, S. F. Zaman, A. M. Ali, A. A. Al-Zahrani, M. A. Daous, L. A. Petrov // *Intern. J. of Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45, iss. 1. P. 873–890. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.107

13. Facile synthesis and characterization of novel Gd₂O₃–CdO binary mixed oxide nanocomposites of highly photocatalytic activity for wastewater remediation under solar illumination / A. M. Abu-Dief, A. A. Essawy, A. K. Diab, W. S. Mohamed // *J. of Physics and Chemistry of Solids*. 2021. Vol. 148. P. 109666. doi: 10.1016/j.jpcs.2020.109666

14. Multi metal oxide NiO–CdO–ZnO nanocomposite–synthesis, structural, optical, electrical properties and enhanced sunlight driven photocatalytic activity / T. Munawar, F. Iqbal, S. Yasmeen, K. Mahmood, A. Hussain // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46, iss. 2. P. 2421–2437. doi: 10.1016/j.ceramint.2019.09.236

15. Nanocomposite Co₃O₄–ZnO Thin Films for Photoconductivity Sensors / V. V. Petrov, V. V. Sysoev, I. O. Ignatieva, I. A. Gulyaeva, M. G. Volkova, A. P. Ivanishcheva, S. A. Khubezhov, Y. N. Varzarev, E. M. Bayan // *Sensors*. 2023. Vol. 23, № 12. P. 5617. doi: 10.3390/s23125617

16. Nalimova S. S., Kondratev V. M. Study of Surface Acid-Base Properties of Gas-Sensitive Metal Oxides // 2020 IEEE Conf. of Russ. Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus), St Petersburg and Moscow, Russia, 27–30 Jan. 2020. IEEE, 2020. P. 987–990. doi: 10.1109/EIConRus49466.2020.9039264

17. Study of sensor properties of zinc oxide based nanostructures / S. S. Nalimova, V. M. Kondratev, A. A. Ryabko, A. I. Maksimov, V. A. Moshnikov // *J. of Physics: Conf. Series*. 2020. Vol. 1658. P. 012033. doi: 10.1088/1742-6596/1658/1/012033

18. Gopel W. Chemisorption and charge transfer at ionic semiconductor surfaces: Implications in designing gas sensors // *Progress in Surface Science*. 1985. Vol. 20. P. 9–103. doi: 10.1016/0079-6816(85)90004-8

19. Surface oxygen vacancies enriched FeOOH/Bi₂MoO₆ photocatalysis- fenton synergy degradation of organic pollutants / J. Hu, J. Li, J. Cui, W. An, L. Liu, Y. Liang, W. Cui // *J. of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 384. P. 121399. doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121399

20. Structural, morphological and sensor properties of the fractal percolation nanosystem ZnO/NiO / A. Korniyushchenko, Y. Kosminska, S. Stas, G. Wilde, V. Perekestov // *J. of Electronic Materials*. 2021. Vol. 50. P. 2268–2276. doi: 10.1007/s11664-021-08749-3

21. Sol-Gel-Prepared Ni–Mo–Mg–O System for Catalytic Transformation of Chlorinated Organic Wastes into Nanostructured Carbon / G. B. Veselov, T. M. Karnaukhov, Y. I. Bauman, I. V. Mishakov, A. A. Vedyagin // *Materials*. 2020. Vol. 13, iss. 19. P. 4404. doi: 10.3390/ma13194404

22. Иванов К. В., Плотвина А. В., Агафонов А. В. Влияние Fe₃O₄ на физико-химические и фотокаталитические свойства наноразмерного титаната бария // *Журн. неорганической химии*. 2023. Т. 68, № 1. С. 133–144. doi: 10.31857/S0044457X22601134

23. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors / V. A. Moshnikov, I. E. Gracheva, V. V. Kuznezov, A. I. Maximov, S. S. Karpova, A. A. Ponomareva // *J. of Non-Crystalline Solids*. 2010. Vol. 356. P. 2020–2025. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.030

24. Hydrothermally synthesized UV light active zinc stannate:tin oxide (ZTO:SnO₂) nanocomposite photocatalysts for photocatalytic applications / E. Keles, M. Yildirim, T. Ozturk, O. A. Yildirim // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2020. Vol. 110. P. 104959. doi: 10.1016/j.mssp.2020.104959

25. Бачина А. К., Альмяшева О. В., Попков В. И. Формирование ZrTiO₄ в гидротермальных условиях // *Журн. неорганической химии*. 2022. Т. 67, № 6. С. 761–769. doi: 10.31857/S0044457X22060022

26. Shuklina A. I., Almjashaeva O. V. Structure of Nanocomposites in the ZrO₂–Y₂O₃–Al₂O₃ System and Their Formation under Hydrothermal Conditions // *Russ. J. of Inorganic Chemistry*. 2022. Vol. 67, № 6. P. 904–911. doi: 10.1134/S0036023622060201

27. Nanocrystalline complex oxides Ni_xCo_{3–x}O₄: Cations distribution impact on electrical and gas sensor behavior / S. A. Vladimirova, K. Ya. Prikhodko, M. N. Rumyantseva, E. A. Konstantinova, A. S. Chizhov, N. O. Khmelevsky, A. M. Gaskov // *J. of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 828. P. 154420. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154420

28. Shams S., Sheibanizadeh Z., Khalaj Z. Ternary nanocomposite of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$; synthesis via coprecipitation method and physical properties characterization // *Applied Physics A*. 2021. Vol. 127. Art. num. 459. doi: 10.1007/s00339-021-04607-5
29. Optimization Preparation of Indium Tin Oxide Nanoparticles via Microemulsion Method Using Orthogonal Experiment / Z. Jiang, T. Liu, X. Zhai, J. Liu // *Crystals*. 2021. Vol. 11, iss. 11. P. 1387. doi: 10.3390/cryst11111387
30. Structural and Chemical Properties of ZnFe_2O_4 Nanoparticles Synthesised by Chemical Co-Precipitation Technique / D. D. Andhare, S. A. Jadhav, M. V. Khedkar, S. B. Somvanshi, S. D. More, K. M. Jadhav // *J. of Physics: Conf. Series*. 2020. Vol. 1644. P. 012014. doi: 10.1088/1742-6596/1644/1/012014
31. Size-controlled synthesis of porous ZnSnO_3 nanocubes for improving formaldehyde gas sensitivity / J. Zheng, H. Hou, H. Fu, L. Gao, H. Liu // *ACS Advances*. 2021. Vol. 11, iss. 33. P. 20268–20277. doi: 10.1039/D1RA01852C
32. Choudhary S., Bisht A., Mohapatra S. Microwave-assisted synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ ternary hybrid nanostructures for photocatalytic applications // *Ceramics Intern.* 2021. Vol. 47. P. 3833–3841. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.09.243
33. An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Zinc Stannate Layer Formation / S. S. Nalimova, Z. V. Shomakhov, V. A. Moshnikov, A. A. Bobkov, A. A. Ryabko, Z. Kh. Kalazhokov // *Technical Physics*. 2020. Vol. 65, № 7. P. 1087–1090. doi: 10.1134/S1063784220070142
34. Газочувствительные композитные наноструктуры на основе оксида цинка для детектирования паров органических растворителей / С. С. Налимова, З. В. Шомахов, К. В. Герасимова, К. Н. Пунегова, А. М. Гукетлов, Р. М. Калмыков // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2022. № 14. С. 678–687. doi: 10.26456/pcascnn/2022.14.678
35. Rational design of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposite for enhanced photo-Fenton reaction and supercapacitor performance / B. Palanivel, S. M. Perumal, T. Maiyalagan, V. Jayarman, C. Ayyappan, M. Alagiri // *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 498. P. 143807. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.143807
36. Yamashita T., Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe_2^+ and Fe_3^+ ions in oxide materials // *Applied Surface Science*. 2008. Vol. 254. P. 2441–2449. doi: 10.1016/j.apsusc.2007.09.063
37. MOF-derived $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/(\text{Fe-ZnO})$ nanocomposites with enhanced acetone sensing performance / E. Cao, Z. Guo, G. Song, Y. Zhang, W. Hao, L. Sun, Z. Nie // *Sensors and Actuators B*. 2020. Vol. 325. P. 128783. doi: 10.1016/j.snb.2020.128783
38. A comparative study on the VOCs gas sensing properties of Zn_2SnO_4 nanoparticles, hollow cubes, and hollow octahedra towards exhaled breath analysis / N. H. Hanh, T. M. Ngoc, L. V. Duy, C. M. Hung, N. V. Duy, N. D. Hoa // *Sensors and Actuators B*. 2021. Vol. 343. P. 130147. doi: 10.1016/j.snb.2021.130147
39. Formation of the ZnFe_2O_4 phase in an electric arc furnace off-gas treatment system / T. Suetens, M. Guo, K. Van Acker, B. Blanpain // *J. of Hazardous Materials*. 2015. Vol. 287. P. 180–187. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.01.050
40. Changes in the Energy of Surface Adsorption Sites of ZnO Doped with Sn / Z. V. Shomakhov, S. S. Nalimova, V. M. Kondratev, A. I. Maksimov, A. A. Ryabko, V. A. Moshnikov, O. A. Molokanov // *J. of Surface Investigation*. 2023. Vol. 17, № 4. P. 898–902. doi: 10.1134/S1027451023040316
41. Mandelbrot B. B., Given J. A. Physical Properties of a New Fractal Model of Percolation Clusters // *Physical Review Letters*. 1984. Vol. 52. P. 1853. doi: 10.1103/PhysRevLett.52.1853
42. Moshnikov V. A., Nalimova S. S., Seleznev B. I. Gas-sensitive layers based on fractal-percolation structures // *Semiconductors*. 2014. Vol. 48. P. 1499–1503. doi: 10.1134/S1063782614110177

Информация об авторах

Налимова Светлана Сергеевна – кандидат физико-математических наук (2013), доцент кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина). Автор более 50 научных работ. Сфера научных интересов – наноматериалы; газовые сенсоры; оксиды металлов; дихальогениды переходных металлов; ван-дер-ваальсовы гетероструктуры; гидротермальный синтез; золь-гель-технология; солнечные элементы.
Адрес: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, д. 5 Ф, Санкт-Петербург, 197022, Россия
E-mail: sskarpova@list.ru
http://orcid.org/0000-0003-3065-3961

Мошников Вячеслав Алексеевич – доктор физико-математических наук (1997), профессор кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина). Автор более 200 научных работ. Сфера научных интересов – коллоидные квантовые точки; золь-гель-технология; иерархические пористые материалы; биосенсоры; солнечные элементы, фотокатализаторы.
Адрес: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, д. 5 Ф, Санкт-Петербург, 197022, Россия

E-mail: vamoshnikov@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6500-5492>

Шомахов Замир Валериевич – кандидат физико-математических наук (2012), доцент Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х. М. Бербекова. Автор более 20 научных работ. Сфера научных интересов – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; наноструктуры; солнечные элементы; полупроводниковые соединения; перовскиты; дефекты; физико-химический анализ.

Адрес: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, ул. Чернышевского, д. 173, Нальчик, 360004, Россия

E-mail: shozamir@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5738-2626>

Кондратьев Валерий Михайлович – магистр по направлению "Электроника и нанoeлектроника" (2020, СПбГЭТУ "ЛЭТИ"), аспирант 4-го года обучения, инженер лаборатории Оптики гетерогенных структур и оптических материалов Санкт-Петербургского национального исследовательского Академического университета им. Ж. И. Алфёрова Российской академии наук, младший научный сотрудник центра фотоники и двумерных материалов Московского физико-технического института. Автор более 20 научных работ. Сфера научных интересов – физика полупроводников; физика конденсированного состояния; сенсорика; наноструктуры.

Адрес: Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж. И. Алфёрова Российской академии наук, ул. Хлопина, д. 8, к. 3, лит. А, Санкт-Петербург, 194021, Россия

E-mail: kondratev-as@spbau.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3469-5897>

References

1. Kadinskaya S. A., Kondratev V. M., Kindyushov I. K., Koval O. Yu., Yakubovsky D. I., Kusnetsov A., Lihachev A. I., Nashchekin A. V., Akopyan I. Kh., Serov A. Yu., Labzovskaya M. E., Mikushev S. V., Novikov B. V., Shtrom I. V., Bolshakov A. D. Deep-Level Emission Tailoring in ZnO Nanostructures Grown via Hydrothermal Synthesis. *Nanomaterials*. 2023, vol. 13, p. 58. doi: 10.3390/nano13010058
2. Rembeza S. I., Belousov S. A., Kosheleva N. N., Rembeza E. S., Svistova T. V., Suvaci E., Ozel E., Tuncolu G., Aciksari C. Amorphous Films of Ternary Zinc and Tin Oxides for Transparent Electronics. *Technical Physics Letters*. 2018, vol. 44, no. 11, pp. 984–987. doi: 10.1134/S1063785018110147
3. Zhai T., Fang X., Liao M., Xu X., Zeng H., Yoshio B., Golberg D. A. Comprehensive Review of One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructure Photodetectors. *Sensors*. 2009, vol. 9, pp. 6504–6529. doi: 10.3390/s90806504
4. Wang C., Yin L., Zhang L., Xiang D., Gao R. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. *Sensors*. 2010, vol. 10, iss. 3, pp. 2088–2106. doi: 10.3390/s100302088
5. Yang T., Yang X., Zhu M., Zhao H., Zhang M. Coral-like ZnFe_2O_4 -ZnO Mesoporous Heterojunction Architectures: Synthesis and Enhanced Sensing Properties for Triethylamine. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2020, vol. 7, iss. 9, pp. 1918–1926. doi: 10.1039/d0qi00134a
6. Altaf C. T., Sahsuvar N. S., Abdullayeva N., Coskun O., Kumtepe A., Karagoz E., Sankir M., Sankir N. D. Inverted Configuration of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ on 3D-ZnO/ZnSnO₃ Bilayer System for Highly Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2020, vol. 8, iss. 40, pp. 15209–15222. doi: 10.1021/acssuschemeng.0c04846
7. Bashir M. B. A., Rajpar A. H., Salih E. Y., Ahmed E. M. Preparation and Photovoltaic Evaluation of CuO@Zn(Al)O -Mixed Metal Oxides for Dye Sensitized Solar Cell. *Nanomaterials*. 2023, vol. 13, iss. 5, p. 802. doi: 10.3390/nano13050802
8. Kozlov S. S., Larina L. L., Nikolskaia A. B., Almjasheva O. V., Proskurina O. V., Shevaleevskiy O. I. Solar Cells Based on Complex Oxides. *Technical Physics Letters*. 2021, vol. 47, pp. 283–286. doi: 10.1134/S1063785021030226
9. Fan J., Niu X., Teng W., Zhang P., Zhang W.-X., Zhao D. Highly Dispersed Fe–Ce Mixed Oxide Catalysts Confined in Mesochannels Toward Low-Temperature Oxidation of Formaldehyde. *J. of Materials Chemistry A*. 2020, vol. 8, iss. 33, pp. 17174–17184. doi: 10.1039/D0TA05473A
10. Kim Y., Lim H. S., Lee M., Lee J. W. Ni–Fe–Al Mixed Oxide for Combined Dry Reforming and Decomposition of Methane with CO₂ Utilization. *Catalysis Today*. 2021, vol. 368, pp. 86–95. doi: 10.1016/j.cattod.2020.02.030
11. Chen X., Zhao Z., Liu S., Huang J., Xie J., Zhou Y., Pan Z., Lu H. Ce–Fe–Mn Ternary Mixed-Oxide Catalysts for Catalytic Decomposition of Ozone at Ambient Temperatures. *J. of Rare Earths*. 2020, vol. 38, pp. 175–181. doi: 10.1016/j.jre.2019.01.010
12. Podila S., Driss H., Zaman S. F., Ali A. M., Al-Zahrani A. A., Daous M. A., Petrov L. A. MgFe and Mg–Co–Fe Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites: Highly Efficient Catalysts for CO_x Free Hydrogen Production from NH₃. *Intern. J. of Hydrogen Energy*. 2020, vol. 45, iss. 1, pp. 873–890. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.107
13. Abu-Dief A. M., Essawy A. A., Diab A. K., Mohamed W. S. Facile Synthesis and Characterization of Novel Gd_2O_3 –CdO Binary Mixed Oxide Nanocomposites.

posites of Highly Photocatalytic Activity for Wastewater Remediation Under Solar Illumination. *J. of Physics and Chemistry of Solids*. 2021, vol. 148, p. 109666. doi: 10.1016/j.jpcs.2020.109666

14. Munawar T., Iqbal F., Yasmeen S., Mahmood K., Hussain A. Multi Metal Oxide NiO–CdO–ZnO Nanocomposite–Synthesis, Structural, Optical, Electrical Properties and Enhanced Sunlight Driven Photocatalytic Activity. *Ceramics International*. 2020, vol. 46, iss. 2, pp. 2421–2437. doi: 10.1016/j.ceramint.2019.09.236

15. Petrov V. V., Sysoev V. V., Ignatieva I. O., Gulyaeva I. A., Volkova M. G., Ivanishcheva A. P., Khubezhov S. A., Varzarev Y. N., Bayan E. M. Nanocomposite Co_3O_4 –ZnO Thin Films for Photoconductivity Sensors. *Sensors*. 2023, vol. 23, no. 12, p. 5617. doi: 10.3390/s23125617

16. Nalimova S. S., Kondratev V. M. Study of Surface Acid-Base Properties of Gas-Sensitive Metal Oxides. 2020 IEEE Conf. of Russ. Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus), St Petersburg and Moscow, Russia, 27–30 Jan. 2020. IEEE, 2020, pp. 987–990. doi: 10.1109/EIConRus49466.2020.9039264

17. Nalimova S. S., Kondratev V. M., Ryabko A. A., Maksimov A. I., Moshnikov V. A. Study of Sensor Properties of Zinc Oxide Based Nanostructures. *J. of Physics: Conf. Series*. 2020, vol. 1658, p. 012033. doi: 10.1088/1742-6596/1658/1/012033

18. Gopel W. Chemisorption and Charge Transfer at Ionic Semiconductor Surfaces: Implications in Designing Gas Sensors. *Progress in Surface Science*. 1985, vol. 20, pp. 9–103. doi: 10.1016/0079-6816(85)90004-8

19. Hu J., Li J., Cui J., An W., Liu L., Liang Y., Cui W. Surface Oxygen Vacancies Enriched $\text{FeOOH}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ Photocatalysis–Fenton Synergy Degradation of Organic Pollutants. *J. of Hazardous Materials*. 2020, vol. 384, p. 121399. doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121399

20. Kornushchenko A., Kosminska Y., Stas S., Wilde G., Perekrestov V. Structural, Morphological and Sensor Properties of the Fractal Percolation Nanosystem ZnO/NiO. *J. of Electronic Materials*. 2021, vol. 50, pp. 2268–2276. doi: 10.1007/s11664-021-08749-3

21. Veselov G. B., Karnaukhov T. M., Bauman Y. I., Mishakov I. V., Vedyagin A. A. Sol-Gel-Prepared Ni–Mo–Mg–O System for Catalytic Transformation of Chlorinated Organic Wastes into Nanostructured Carbon. *Materials*. 2020, vol. 13, iss. 19, p. 4404. doi: 10.3390/ma13194404

22. Ivanov K. V., Plotvina A. V., Agafonov A. V. Influence of Fe_3O_4 on Physicochemical and Photocatalytic Properties of Nanosized Barium Titanate. *Russ. J. of Inorganic Chemistry*. 2023, vol. 68, pp. 104–114. doi: 10.1134/S0036023622601957 (In Russ.)

23. Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Kuznezov V. V., Maximov A. I., Karpova S. S., Ponomareva A. A. Hierarchical Nanostructured Semiconductor Porous Materials for Gas Sensors. *J. of Non-Crystalline Solids*. 2010, vol. 356, pp. 2020–2025. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.030

24. Keles E., Yildirim M., Ozturk T., Yildirim O. A. Hydrothermally Synthesized UV Light Active Zinc Stannate: Tin Oxide ($\text{ZTO}:\text{SnO}_2$) Nanocomposite Photocatalysts for Photocatalytic Applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2020, vol. 110, p. 104959. doi: 10.1016/j.mssp.2020.104959

25. Bachina A. K., Almjasheva O. V., Popkov V. I. Formation of ZrTiO_4 under Hydrothermal Conditions. *Russ. J. of Inorganic Chemistry*. 2022, vol. 67, pp. 830–838. doi: 10.1134/S003602362206002X (In Russ.)

26. Shuklina A. I., Almjasheva O. V. Structure of Nanocomposites in the ZrO_2 – Y_2O_3 – Al_2O_3 System and Their Formation under Hydrothermal Conditions. *Russ. J. of Inorganic Chemistry*. 2022. Vol. 67, no. 6, pp. 904–911. doi: 10.1134/S0036023622060201

27. Vladimirova S. A., Prikhodko K. Ya., Rumyantseva M. N., Konstantinova E. A., Chizhov A. S., Khmelevsky N. O., Gaskov A. M. Nanocrystalline Complex Oxides $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$: Cations Distribution Impact on Electrical and Gas Sensor Behavior. *J. of Alloys and Compounds*. 2020, vol. 828, p. 154420. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154420

28. Shams S., Sheibanizadeh Z., Khalaj Z. Ternary Nanocomposite of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$: Synthesis Via Coprecipitation Method and Physical Properties Characterization. *Applied Physics A*. 2021, vol. 127, art. num. 459. doi: 10.1007/s00339-021-04607-5

29. Jiang Z., Liu T., Zhai X., Liu J. Optimization Preparation of Indium Tin Oxide Nanoparticles via Microemulsion Method Using Orthogonal Experiment. *Crystals*. 2021, vol. 11, iss. 11, p. 1387. doi: 10.3390/cryst11111387

30. Andhare D. D., Jadhav S. A., Khedkar M. V., Somvanshi S. B., More S. D., Jadhav K. M. Structural and Chemical Properties of ZnFe_2O_4 Nanoparticles Synthesised by Chemical Co-Precipitation Technique. *J. of Physics: Conf. Series*. 2020, vol. 1644, p. 012014. doi: 10.1088/1742-6596/1644/1/012014

31. Zheng J., Hou H., Fu H., Gao L., Liu H. Size-Controlled Synthesis of Porous ZnSnO_3 Nanocubes for Improving Formaldehyde Gas Sensitivity. *ACS Advances*. 2021, vol. 11, iss. 33, pp. 20268–20277. doi: 10.1039/D1RA01852C

32. Choudhary S., Bisht A., Mohapatra S. Microwave-Assisted Synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ Ternary Hybrid Nanostructures for Photocatalytic Applications. *Ceramics Intern.* 2021, vol. 47, pp. 3833–3841. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.09.243

33. Nalimova S. S., Shomakhov Z. V., Moshnikov V. A., Bobkov A. A., Ryabko A. A., Kalazhokov Z. Kh. An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Zinc Stannate Layer Formation. *Technical Physics*. 2020, vol. 65, no. 7, pp. 1087–1090. doi: 10.1134/S1063784220070142

34. Nalimova S. S., Shomakhov Z. V., Gerasimova K. V., Punegova K. N., Guketlov A. M., Kalmykov R. M. Gas-Sensitive Composite Nanostructures Based on Zinc Oxide for Detecting Organic Solvent Vapors. Physical and Chemical Aspects of the Study of Clusters

Nanostructures and Nanomaterials. 2022, iss. 14, pp. 678–687. doi: 10.26456/pcascnn/2022.14.678 (In Russ.)

35. Palanivel B., Perumal S. M., Maiyalagan T., Jayarman V., Ayyappan C., Alagiri M. Rational Design of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Nanocomposite for Enhanced Photo-Fenton Reaction and Supercapacitor Performance. *Applied Surface Science*. 2019, vol. 498, p. 143807. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.143807

36. Yamashita T., Hayes P. Analysis of XPS Spectra of Fe_2^+ and Fe_3^+ Ions in Oxide Materials. *Applied Surface Science*. 2008, vol. 254, pp. 2441–2449. doi: 10.1016/j.apsusc.2007.09.063

37. Cao E., Guo Z., Song G., Zhang Y., Hao W., Sun L., Nie Z. MOF-Derived $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/(\text{Fe-ZnO})$ Nanocomposites with Enhanced Acetone Sensing Performance. *Sensors and Actuators B*. 2020, vol. 325, p. 128783. doi: 10.1016/j.snb.2020.128783

38. Hanh N. H., Ngoc T. M., Duy L. V., Hung C. M., Duy N. V., Hoa N. D. A Comparative Study on the VOCs Gas Sensing Properties of Zn_2SnO_4 Nanoparticles, Hollow Cubes, and Hollow Octahedra Towards Exhaled Breath

Analysis. *Sensors and Actuators B*. 2021, vol. 343, p. 130147. doi: 10.1016/j.snb.2021.130147

39. Suetens T., Guo M., Van Acker K., Blanpain B. Formation of the ZnFe_2O_4 Phase in an Electric Arc Furnace off-Gas Treatment System. *J. of Hazardous Materials*. 2015, vol. 287, pp. 180–187. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.01.050

40. Shomakhov Z. V., Nalimova S. S., Kondratev V. M., Maksimov A. I., Ryabko A. A., Moshnikov V. A., Molokanov O. A. Changes in the Energy of Surface Adsorption Sites of ZnO Doped with Sn. *J. of Surface Investigation*. 2023, vol. 17, no. 4, pp. 898–902. doi: 10.1134/S1027451023040316

41. Mandelbrot B. B., Given J. A. Physical Properties of a New Fractal Model of Percolation Clusters. *Physical Review Letters*. 1984, vol. 52, p. 1853. doi: 10.1103/PhysRevLett.52.1853

42. Moshnikov V. A., Nalimova S. S., Seleznev B. I. Gas-Sensitive Layers Based on Fractal-Percolation Structures. *Semiconductors*. 2014, vol. 48, pp. 1499–1503. doi: 10.1134/S1063782614110177

Information about the authors

Svetlana S. Nalimova, Cand. Sci. (Phys.-Math.) (2013), Associate Professor of the Department of Micro- and Nanoelectronics, Saint Petersburg Electrotechnical University. The author of more than 50 scientific publications. Area of expertise: nanomaterials, gas sensors; metal oxides; transition metal dichalcogenides; van der Waals heterostructures; hydrothermal synthesis; sol-gel technology; solar cells.

Address: Saint Petersburg Electrotechnical University, 5 F, Professor Popov St., St Petersburg 197022, Russia

E-mail: sskarpova@list.ru

<http://orcid.org/0000-0003-3065-3961>

Vyacheslav A. Moshnikov, Dr Sci. (Phys.-Math.) (1997), Professor of the Department of Micro- and Nanoelectronics, Saint Petersburg Electrotechnical University. The author of more than 200 scientific publications. Area of expertise: colloidal quantum dots; sol-gel technology; hierarchical porous materials; biosensors; solar cells; photocatalysts.

Address: Saint Petersburg Electrotechnical University, 5 F, Professor Popov St., St Petersburg 197022, Russia

E-mail: vamosnikov@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0001-6500-5492>

Zamir V. Shomakhov, Cand. Sci. (Phys.-Math.) (2012), Associate Professor of Kabardino-Balkarian State University. The author of more than 20 scientific publications. Area of expertise: X-ray photoelectron spectroscopy; nanostructures; solar cells; semiconductor compounds; perovskites; defects; physico-chemical analysis.

Address: Kabardino-Balkarian State University, 173, Chernyshevsky St., Nalchik 360004, Russia

E-mail: shozamir@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5738-2626>

Valeriy M. Kondratev, Master in Electronics and Nanoelectronics (2020, Saint Petersburg Electrotechnical University), Postgraduate Student, Engineer of the Laboratory of Optics of Heterogeneous Structures and Optical Materials of Alferov University, Junior Researcher of the Center for Photonics and Two-dimensional Materials of Moscow Institute of Physics and Technology. The author of more than 20 scientific publications. Area of expertise: semiconductor physics; condensed matter physics; sensors, nanostructures.

Address: Alferov University, 8, Khlopina St., St Petersburg 194021, Russia

E-mail: kondratev-as@spbau.ru

<https://orcid.org/0000-0002-3469-5897>