

В.В. ГОЛОВАНОВА, Б.В. НАЗАРЧУК, А.К. СЕМЕНОВ, О.В. ПОСТНИЙ,
В.В. ГОЛОВАНОВ

Центр Інноваційних Технологій,
Південноукраїнський національний педагогічний університет ім. К.Д. Ушинського
(Вул. Старопортофранківська, 26, 65020 Одеса; e-mail: sealolabue@yahoo.com)

ОСОБЛИВОСТІ ДЕТЕКТУВАННЯ ВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ ГАЗІВ СЕНСОРАМИ НА ОСНОВІ In_2O_3 І SnO_2 У ВОЛОГІЙ АТМОСФЕРІ

УДК 541.183

В роботі досліджена взаємодія газових сенсорів на основі діоксиду олова (SnO_2) та оксиду індію (In_2O_3) з чадним газом (CO) і метаном (CH_4), у вологій атмосфері. Показано, що наявність вологи чинить сильний вплив на провідність сенсорів, а також на кореляцію між його чутливістю та каталітичною активністю, причому ці результати є спільними для різних оксидів та відновлювальних газів. В роботі запропоновано механізм взаємодії газів-відновників з поверхнями оксидів у вологій атмосфері. В результаті теоретичних розрахунків, що були виконані на основі теорії функціонала електронної густини (DFT), на поверхні оксидів виділені гідроксильні групи двох типів, які по-різному впливають на провідність та чутливість сенсора при його взаємодії з відновлювальними газами. Запропонована модель знаходить експериментальне підтвердження при сумісному вимірі каталітичної активності та чутливості, що проводились для розглянутих оксидів.

Ключові слова: газові сенсори, діоксид олова, оксид індію, метан, чадний газ, волога, каталітична активність, DFT.

1. Вступ

Напівпровідникові газові сенсори мають багато переваг над іншими методами детектування газів, зокрема дешевизну, компактність, високі селективність та чутливість [1]. Широкозонні напівпровідникові оксиди SnO_2 і In_2O_3 активно використовуються у ролі матеріалу для газових сенсорів завдяки швидкому відгуку і високій термічній стабільності [2]. Сенсори на основі цих матеріалів, принцип дії яких оснований на зміні провідності в присутності різних газів, проявляють високу чутливість до таких поширених шкідливих речовин, як CO і CH_4 [3, 4]. Оскільки процедура реестра-

ції газів напряму залежить від процесів, що проходять на поверхні сенсора, важливою задачею є дослідження поверхневих властивостей окиснометалевих структур, а також механізмів взаємодії молекул газу, що детектується, з центрами адсорбції при різних зовнішніх умовах. Як правило, в робочих умовах чутливі елементи знаходяться в середовищі, в якому присутня волога (пари води). При вивченні характеристик сенсорів на основі SnO_2 і In_2O_3 спостерігався значний вплив вологи на параметри сенсорів. В більшості робіт було зазначено, що наявність вологи знижує чутливість сенсора [5–7]. Однак, в деяких роботах було зазначено, що при певних умовах волога викликає підвищення їхньої чутливості [8, 9]. З цього можна зробити висновок, що до сих пір не існує однозначного розуміння впливу парів води на характеристики га-

© В.В. ГОЛОВАНОВА, Б.В. НАЗАРЧУК,
А.К. СЕМЕНОВ, О.В. ПОСТНИЙ,
В.В. ГОЛОВАНОВ, 2017

зових сенсорів на основі оксидів металів. В даній роботі на підставі моделювання поверхонь оксидів олова та індію, а також сумісного виміру каталітичної активності та чутливості сенсорів на основі SnO_2 і In_2O_3 висунуто пояснення впливу вологи на робочі параметри окисних сенсорів. Запропоновано новий механізм взаємодії оксидів з відновлювальними газами, який дозволяє пояснити отриманий набір експериментальних даних.

2. Матеріали і методи

Тонкі плівки діоксиду олова були отримані методом піролізу з водного розчину сульфату олова [10]. Синтез проводився при температурах 620–700 К. Товщина отриманих плівок SnO_2 і середній розмір кристалітів становили 20–30 нм і 8–15 нм, відповідно. Вибраний технологічний режим відповідав максимальній газовій чутливості сенсорів [11]. Плівки на основі полікристалічного оксиду індію були також синтезовані методом піролізу при температурах 620–820 К з водного розчину InCl_3 . Розмір кристалітів оксиду індію варіювався в межах 10–80 нм. Товщина плівок становила 40 нм.

Каталітична активність сенсорів вимірювалась методом диференціально скануючої калориметрії (DSC) на пристрої “METTLER TA 3000 SYSTEM”. Для виміру чутливості сенсори були поміщені в проточний реактор об’ємом $<2 \text{ см}^3$ з постійним розходом газу $500 \text{ см}^3/\text{хв}$. Виміри проводились в усталеному режимі в газоповітряних сумішах CO (1000 ppm) і CH_4 (10000 ppm) для SnO_2 і In_2O_3 , відповідно. Необхідний рівень вологості забезпечувався за допомогою комерційного генератора вологості Bronkhorst LFC-CEM V202A шляхом підмішування вологого повітря до потоку сухого. Вимірювання провідності плівок проводилось двозондовим методом в режимі постійного струму. Чутливість сенсора вимірювалась по відносній зміні провідності G/G_0 , де G_0 відповідає значенню провідності сенсора в повітряній атмосфері, а G – в середовищі, що містить газ, що детектується.

Для теоретичного аналізу поверхневих властивостей матеріалів був застосований метод псевдопотенціалу з використанням плоских хвиль [12] в рамках теорії функціонала електронної густини (DFT), імплементованого в програмний пакет CASTEP [13]. Опис електрон-електронної

взаємодії проводився за допомогою градієнтно-скоректованого наближення з використанням обмінно-кореляційного функціонала PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [14]. Порогове значення кінетичної енергії плоских хвиль становило 340 еВ. Інтегрування по зоні Бріллюена виконувалось з урахуванням тільки Γ -точки. Для моделювання відповідних поверхневих оксидів олова та індію була використана суперкомірка у вигляді пластини, періодичної в двох напрямках. Товщина вакуумного проміжку в неперіодичному напрямі становила 15 Å. Для оксиду олова у ролі розрахункової комірки була використана просторово-періодична комірка $\text{Sn}_{30}\text{O}_{60}$, що містила 90 атомів. Параметри ґратки були ретельно оптимізовані і становили $a = 4,927 \text{ Å}$ і $c = 3,283 \text{ Å}$. Для розрахунків оксиду індію була вибрана розрахункова комірка $\text{In}_{24}\text{O}_{40}$, що містила 64 атома, поверхня якої була релаксована за методикою, що була використана в роботі [15]. Постійна ґратки оксиду індію після релаксації дорівнювала 10,30 Å.

3. Результати та їх обговорення

Температурна залежність провідності (ТЗП) досліджуваних сенсорів має *s*-подібну форму, і є характерною для багатьох оксидів, що використовуються для створення газових сенсорів. ТЗП діоксиду олова наведена на рис. 1. Подібні криві спостерігались і для оксиду індію [16].

Особливість вимірюваної ТЗП полягає в наявності трьох температурних інтервалів. В температурному інтервалі I ($<450 \text{ K}$), при нагріванні зростає, його провідність зростає, за цим іде різкий спад (інтервал II, 450–600 K), після чого вона знову монотонно зростає (інтервал III, $>600 \text{ K}$). Аномальний спад провідності в інтервалі II є типовим і спостерігався нами як при зростанні парціального тиску кисню (рис. 1), так і при збільшенні вологості атмосфери (рис. 2). Така поведінка асоціюється зі зростанням поверхневої концентрації адсорбованого кисню [9], а також з наявністю на поверхні гідроксильних груп, що з’являються у вологій атмосфері внаслідок дисоціації молекул води [17].

Аналіз парамагнітних властивостей SnO_2 , виконаний в роботі [18], показав, що при низьких температурах ($<450 \text{ K}$) основною формою адсорбованого кисню є O_2^- . При температурах вищих за 450 K, сигнал від O_2^- зменшується, і зростає си-

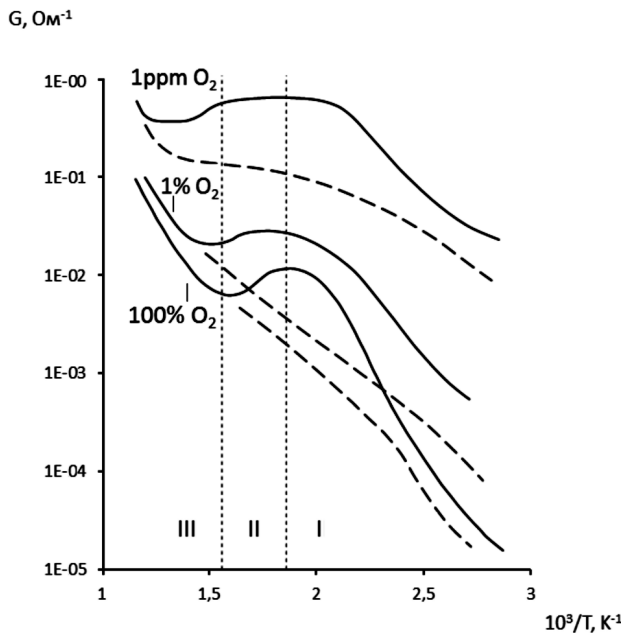


Рис. 1. Значення температурно-стимульованої провідності сенсорів на основі SnO₂ в сухій атмосфері (вологість менш ніж 5 ppm) при різному парціальному тиску кисню (10⁶, 10⁴ і 1 ppm O₂ в N₂). Криві зворотного ходу ТЗП показані пунктиром

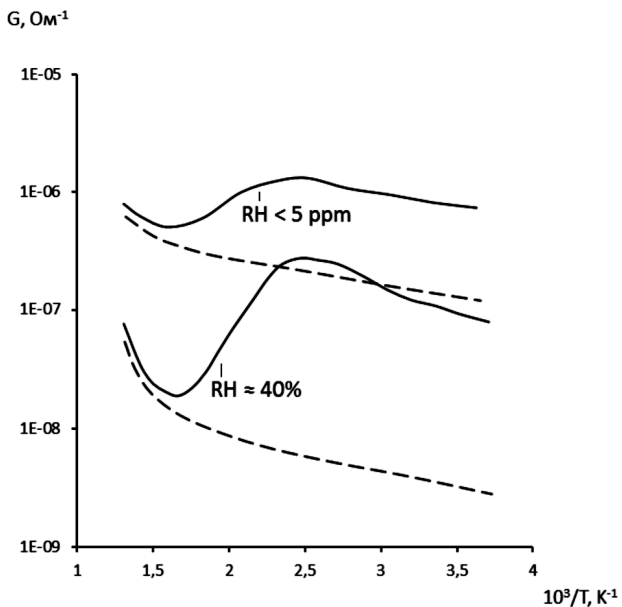


Рис. 2. Залежність провідності сенсорів на основі SnO₂ від температури в повітряній атмосфері з відносною вологістю (RH) <5 ppm і 40%. Пунктиром показаний зворотний хід кривих

гнал, що відноситься до атомарного кисню O⁻, який, в свою чергу, спадає при температурах, вищих за 600 К. Зміна форм адсорбованого кисню у відповідних температурних діапазонах також підтверджується експериментальними даними, отриманими методами ІЧ-спектроскопії і термопрограмуємої десорбції [18]. Температурні інтервали існування двох форм поверхневого кисню, описані в наведених роботах, добре збігаються з ділянками вимірюваної ТЗП для діоксиду олова, що дозволяє нам запропонувати таку модель.

При температурах 450–500 К починається процес дисоціації молекулярного кисню O₂⁻ на іонсорбований атомарний кисень O⁻, який супроводжується інтенсивним захопленням електронів з об'єму діоксиду олова. Зменшення концентрації вільних носіїв заряду в матеріалі можна зв'язати з аномальним спадом провідності на s-подібній кривій ТЗП діоксиду олова. Аналогічно можна зв'язати аномальну поведінку провідності з наявністю в атмосфері молекул води. При дисоціації молекул H₂O, негативно заряджені гідроксильні групи, що виникають на поверхні, також можуть призводити до зниження провідності матеріалу.

Вимірювання чутливості сенсора на основі SnO₂ до окису вуглецю при різних значеннях відносної вологості (рис. 3) свідчать про те, що наявність вологи в атмосфері зменшує відгук газового сенсора, що спостерігається для багатьох інших матеріалів, зокрема для In₂O₃. Однак, як було зазначено раніше, аналіз літературних даних показав, що зміна вологості зовнішнього середовища призводить до неоднозначної поведінки сенсора (чутливість може як спадати при збільшенні вологості, так і зростати [8, 9]). Завдяки цьому, з'ясування причини подвійної поведінки сенсора у вологій атмосфері є на сьогоднішній день актуальною задачею.

Для того, щоб з'ясувати вплив вологості на поведінку сенсора, ми досліджували чутливість сенсорів на основі SnO₂ і In₂O₃ одночасно з вимірюванням їх каталітичної активності. Каталітична активність газових сенсорів на основі оксидів олова та індію вимірювалась під час роботи сенсора в кисневій атмосфері, що містила чадний газ і метан, відповідно. Сумісні вимірювання температурної залежності каталітичної активності сенсорів та їх чутливості наведені на рис. 4. Як видно, при температурах, вищих за критичну (550 К для оксиду індію і 720 К для діоксиду олова), чутли-

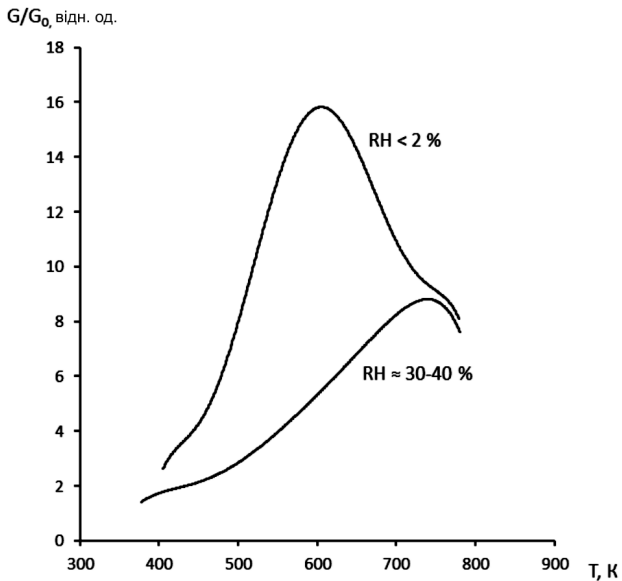


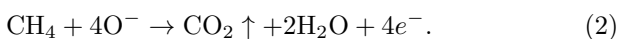
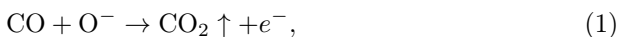
Рис. 3. Чутливість сенсорів до CO (0,1% об.), на основі SnO₂ в атмосфері з відносною вологістю RH 30–40% (1) і RH 1–2% (2)

вість сенсора зменшується, в той час, як каталітична активність починає зростати.

Поведінка кривих у випадку окиснення CO діоксидом олова і CH₄ оксидом індію однакова, що свідчить про те, що механізм спостережуваних процесів є спільним, як для різних оксидів, так і для різних відновлювальних газів.

Каталітична активність сенсорів визначається інтенсивністю хімічної реакції газу з поверхневими центрами матеріалу, а також адсорбованими на поверхні кисневмісними радикалами, типовими представниками яких є поверхневий кисень і гідроксильні групи. Хімічні реакції на поверхні можуть призводити до зміни кількості вільних носіїв заряду в об'ємі матеріалу, внаслідок чого змінюється чутливість сенсора. Якщо реакція відбувається без залучення електронів провідності, то на чутливість сенсора вона не впливає.

Одним з каналів окиснення CO і CH₄ на поверхнях SnO₂ і In₂O₃, є їх взаємодія з іонсорбованим киснем (O⁻) (реакції 1 і 2, відповідно):



Однак у температурному інтервалі III, концентрація іонсорбованого кисню спадає [18], внаслідок

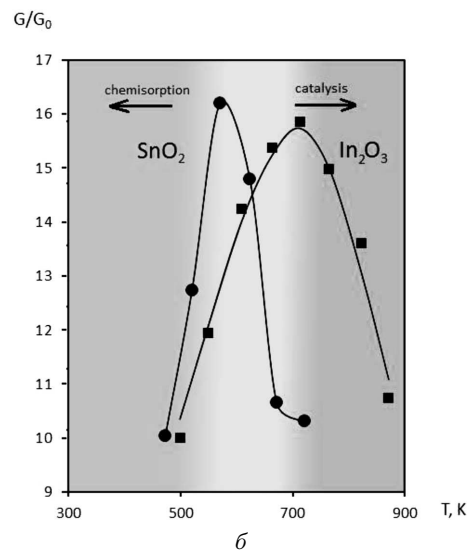
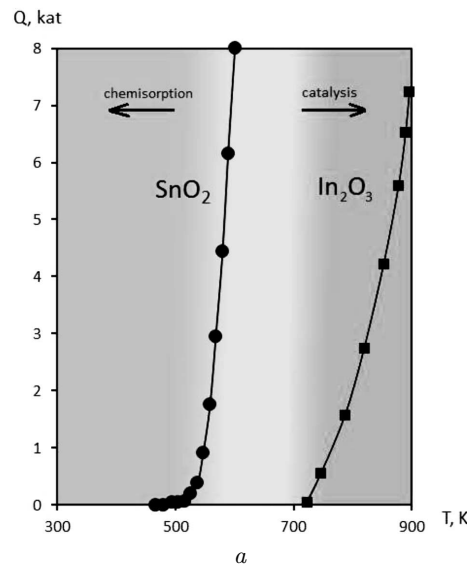


Рис. 4. Криві каталітичної активності сенсорів на основі SnO₂ і In₂O₃, виміряні методом DSC при концентрації CO 1000 ppm і CH₄ 1% об. (а), температурна залежність чутливості сенсорів на основі SnO₂ і In₂O₃ (б)

до чого його внесок в каталітичну реакцію суттєво знижується. Залучення в реакцію місткового кисню (O_{br}) у випадку оксиду олова не зв'язане з переносом заряду в зону провідності, оскільки, згідно з [19], місткова вакансія кисню створює центр захоплення з глибоким енергетичним рівнем в забороненій зоні. Спираючись на наведені факти та враховуючи те, що концентрація місткового кисню в інтервалі III значно більша за концентрацію іоно-

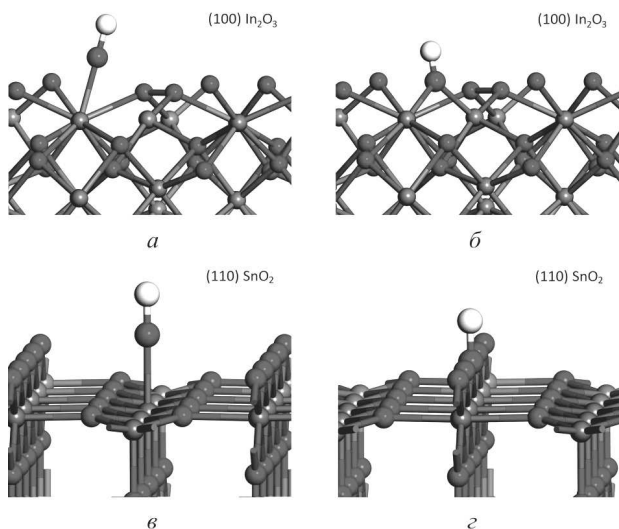


Рис. 5. Схематичні зображення гідроксильних груп Me-OH (а, в) і O_{br}H (б, г) на поверхнях (100) In₂O₃ і (110) SnO₂, відповідно

сорбованого кисню, можна зробити висновок, що саме залучення місткового кисню в реакцію взаємодії з газом, що детектується, сприяє значному збільшенню каталітичної активності при одночасному зменшенні чутливості сенсора. Існування подібного каналу реакції можливо також і при взаємодії газів з поверхнею оксиду індію.

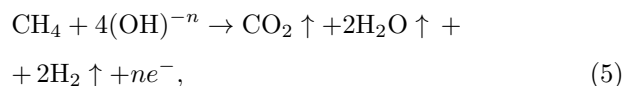
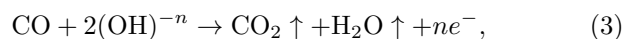
Порівняння чутливості сенсорів на основі SnO₂ і In₂O₃ та кривих їх каталітичної активності з відповідними кривими ТЗП показує, що виникання інтенсивних каталітичних реакцій на поверхнях зразків припадає на початок спаду провідності сенсорів (інтервал II). Спад провідності зв'язаний з дисоціацією молекулярного і утворенням атомарного кисню, що активно залучається в каталітичні реакції. При температурах, вищих за 550 К для SnO₂ і 720 К для In₂O₃, чутливість сенсора зумовлюється в основному каталітичними процесами на його поверхні. При температурах, менших від критичних, коли концентрація атомарного кисню на поверхні є незначною, висока чутливість сенсора пояснюється адсорбційно-десорбційними процесами, завдяки наявності на поверхні незаповнених центрів адсорбції.

У вологій атмосфері, окрім адсорбованого кисню, на поверхні оксидів можуть бути присутні різним чином координовані гідроксильні групи. Такі радикали можуть розрізнятися своїм зарядовим

станом. Можна виділити два типи гідроксильних груп: а) OH-група, координована на атомі металу (Me-OH) і б) OH-група, що виникає з участю місткового кисню (O_{br}H).

Гідроксильні групи, стабілізовані з захопленням електронів з об'єму напівпровідника, при взаємодії з відновлювальним газом роблять внесок у зміну провідності сенсора, а залучення в каталітичну реакцію OH-груп, сформованих без локалізації електронів провідності, не змінюють провідність матеріалів.

З урахуванням сказаного вище, нові канали реакції окиснення окису вуглецю та метану у вологій атмосфері можуть бути представлені в такому вигляді:



де $n = 0,1$. Таким чином, зарядовий стан гідроксильної групи на поверхні оксиду може чинити суттєвий вплив на механізм детектування газів у вологій атмосфері. У випадку, коли концентрація хемосорбованих OH-груп є несуттєвою, внесок реакцій (3)–(5) буде мінімальним. З іншого боку, у вологій атмосфері, за високої концентрації гідроксильних груп на поверхні, реакції (3)–(5) будуть визначати поведінку сенсора.

З метою підтвердження висунутого припущення, були проведені DFT-розрахунки гідроксильних груп, різним чином координованих на поверхнях SnO₂ і In₂O₃. Для моделювання були вибрані поверхні (110) і (100) для SnO₂ і In₂O₃, відповідно. Згідно з літературними даними, ці поверхні є найбільш термостабільними, отже, найбільш поширеними, що підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу наших зразків [15,20]. Реконструкція поверхні (100) оксиду індію була описана в роботі [15]. Релаксована поверхня являє собою комбінацію декількох типів місткових атомів кисню та пероксидних кисневих радикалів. Вона є нестехіометричною і збіднена киснем. Зважаючи на те, що поверхня оксиду індію (100) є дуже невпорядкованою, на ній можуть бути присутніми як недокоординовані атоми індію, так і місткові атоми кисню деяких типів. Характерні гідроксильні групи, які

Аналіз заселеності по Маллікену для двох типів ОН-груп на поверхнях SnO_2 і In_2O_3 при різних зарядових станах комірки ($q = 0, -1$) в проекції на атоми водню і кисню, що входять у склад ОН-групи, а також на атоми металу з першої координаційної сфери

q	Me-OH						O _{br} H					
	“0”			“-1”			“0”			“-1”		
Атом	H	O	Me	H	O	Me	H	O	Me	H	O	Me
SnO_2 (110)	0,42	-0,67	1,93	0,39	-0,78	1,93	0,43	-0,93	1,73	0,41	-0,94	1,68
In_2O_3 (100)	0,43	-0,95	1,29	0,41	-0,98	1,28	0,45	-0,94	1,34	0,43	-0,94	1,29

можуть утворюватися на такій поверхні, наведені на рис. 5, а, б. Поверхня діоксиду олова (110) з різним чином координуваними гідроксильними групами також наведена на рис. 5, в, г.

Зарядові стани гідроксильних груп на поверхні матеріалів були досліджені із застосуванням аналізу заселеності по Маллікену. Значення заряду Маллікена для різних типів ОН-груп, а також оточуючих атомів металу з першої координаційної сфери на поверхні діоксиду олова і оксиду індію наведені в таблиці.

Проведений аналіз показує, що хемосорбція Me-OH-груп на поверхні SnO_2 (110) і In_2O_3 (100) супроводжується локалізацією на них негативно заряду, а при їх десорбції заряд перерозподіляється між поверхневими атомами металу, які формують зону провідності. Таким чином, можна стверджувати, що такий тип гідроксильних груп при каталітичній реакції з відновлювальним газом буде призводити до зміни провідності сенсора. Аналіз розподілу заряду у випадку O_{br}H груп на поверхнях SnO_2 (110) і In_2O_3 (100) показує, що після її видалення з поверхні оксиду така група не змінює провідність матеріалу. Отримані теоретичні результати підтверджують висунуте припущення про те, що гідроксильні групи на різних поверхнях оксидів можуть знаходитися у різному зарядовому стані і, відповідно, по-різному впливати на провідність сенсорів на основі оксидів металів.

4. Висновки

Наявність вологи в атмосфері значним чином впливає на особливості провідності і чутливості окисно-металевих газових сенсорів. Аномальний спад температурно-стимульованої провідності, характерний для різних оксидів (зокрема, SnO_2 і

In_2O_3), може зумовлюватись як зміною концентрації поверхневого адсорбованого кисню, так і утворенням гідроксильних груп типу Me-OH на поверхні оксиду внаслідок дисоціації молекул води у вологій атмосфері. Гідроксильні групи Me-OH формуються із захопленням вільних носіїв, і їх десорбція пов'язана з підвищенням провідності сенсора. Також спільним для різних оксидів і газів, що детектуються, є спад чутливості сенсора при температурах, що відповідають початку каталітичної активності сенсора. При малих температурах (нижчих за 550 К для SnO_2 і 720 К для In_2O_3) чутливість сенсора зумовлена сорбційними процесами на його поверхні, а при високих – основний внесок роблять каталітичні процеси. Каталітична активність, що пов'язана із залученням гідроксильних груп типу O_{br}H, не супроводжується переносом заряду в зону провідності матеріалу і, відповідно, не впливає на чутливість сенсора. В роботі запропоновано механізм взаємодії CO і CH₄ з поверхнями SnO_2 і In_2O_3 , з урахуванням різного зарядового стану адсорбованих гідроксильних груп. Теоретичне моделювання різних типів ОН-груп, що утворюються на поверхні оксидів у вологій атмосфері, підтвердило висунуте припущення про те, що ОН-групи можуть бути сформовані як з захопленням вільних носіїв із зони провідності, так і внаслідок локального переносу заряду між центром адсорбції і адсорбатом. Запропонована модель є універсальною, добре описує експериментальні дані і пояснює спад чутливості сенсорів, що припадає на початок їх каталітичної активності.

Представлену роботу виконано при сприянні Гранту NATO SPS MYP “Multi-sensor system for rapid detection of dangerous and hazardous agents” (Грант № 985043).

1. D.E. Williams. Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors. *Sens. Actuators B* **57**, 1 (1999) [DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00133-1].
2. G. Eranna, B.C. Joshi, D.P. Runthala, R.P. Gupta. Oxide materials for development of integrated gas sensors – A comprehensive review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **29** (3-4), 111 (2004) [DOI: 10.1080/10408430490888977].
3. G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cerneavschii, M. Ivanov, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, J. Arbiol. In₂O₃ films deposited by spray pyrolysis: gas response to reducing (CO, H₂) gases. *Sens. Actuators B* **98**, 122 (2004) [DOI: 10.1016/j.snb.2003.09.009].
4. E. Comini, C. Baratto, I. Concina, G. Faglia, M. Falasconi, M. Ferroni, V. Galstyan, E. Gobbi, A. Ponzoni, A. Vomiero, D. Zappa, V. Sberveglieri, G. Sberveglieri. Metal oxide nanoscience and nanotechnology for chemical sensors. *Sens. Actuators B* **179**, 3 (2013) [DOI: 10.1016/j.snb.2012.10.027].
5. G. Korotcenkov, V. Brinzari, B.K. Cho. In₂O₃- and SnO₂-based thin film ozone sensors: Fundamentals. *J. Sensors* **2016**, 1 (2016) [DOI: 10.1155/2016/3816094].
6. T. Sahm, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar. Properties of indium oxide semiconducting sensors deposited by different techniques. *Part. Sci. Technol.* **24**, 441 (2006) [DOI: 10.1080/02726350600934739].
7. G. Korotchenkov, V. Brinzari, Y. Boris, M. Ivanov, J. Schwank, J. Morante. Influence of surface Pd doping on gas sensing characteristics of SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* **436**, 119 (2003) [DOI: 10.1016/S0040-6090(03)00506-6].
8. W. Göpel. Chemisorption and charge transfer at ionic semiconductor surfaces: Implications in designing gas sensors. *Prog. Surf. Sci.* **20** (1), 9 (1985) [DOI: 10.1016/0079-6816(85)90004-8].
9. V. Lantto. *Gas Sensors* (Springer, 1992), p. 117–167 [ISBN: 978-94-010-5214-6].
10. G. Korotcenkov, V. Brinzari, M. DiBattista, J. Schwank, A. Vasiliev. Peculiarities of SnO₂ thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application. *Sens. Actuators B* **77** 244 (2001) [DOI: 10.1016/S0925-4005(01)00741-9].
11. V. Brinzari, G. Korotcenkov, J. Schwank. Optimization of thin-film gas sensors for environmental monitoring through theoretical modeling. *Proc. SPIE* **3857**, 186 (1999) [DOI: 10.1117/12.370286].
12. D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990) [DOI: 10.1103/PhysRevB.41.7892].
13. S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne. First principles methods using CASTEP. *Z. Kristallogr.* **220** (5–6), 567 (2005) [DOI: 10.1524/zkri.220.5.567.65075].
14. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996) [DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865].
15. V. Golovanov, M.A. Mäki-Jaskari, T.T. Rantala, G. Korotchenkov, V. Brinzari, A. Cornet, J. Morante. Experimental and theoretical studies of indium oxide gas sensors fabricated by spray pyrolysis. *Sensor. Actuat. B* **106**, 563 (2005) [DOI: 10.1016/j.snb.2004.07.026].
16. T.V. Belysheva, G.N. Gerasimov, V.F. Gromov, E.Yu. Spiridonova, L.I. Trakhtenberg. Conductivity of SnO₂–In₂O₃ nanocrystalline composite films. *Rus. J. Phys. Chem. A* **84** (9) 1554 (2010) [DOI: 10.1134/S0036024410090207].
17. M. Egashira, M. Nakashima, S. Kawasumi. Temperature programmed desorption study of water adsorbed on metal oxides. 2. Tin oxide surfaces. *J. Phys. Chem.* **85** (26), 4125 (1981) [DOI: 10.1021/j150626a034].
18. N. Barsan, U. Weimar. Conduction model of metal oxide gas sensors. *J. Electroceram.* **7**, 143 (2001) [DOI: 10.1023/A:1014405811371].
19. D.F. Cox, T.B. Fryberger, S. Semancik. Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO₂(110)-1 × 1 surface. *Phys. Rev. B* **38** (3), 2072 (1988) [DOI: 10.1103/PhysRevB.38.2072].
20. V. Brinzari, G. Korotchenkov, V. Golovanov, J. Schwank, V. Lantto, S. Saukko. Morphological rank of nanoscale tin dioxide films deposited by spray pyrolysis from SnCl₄·5H₂O water solution. *Thin Solid Films* **408**, 51 (2002) [DOI: 10.1016/S0040-6090(02)00086-X].

Одержано 12.10.16

*V.V. Golovanova, B.V. Nazarchuk,
A.K. Semenov, A.V. Postnyji, V.V. Golovanov*

GAS DETECTION
IN HUMID ATMOSPHERE USING
In₂O₃-AND SnO₂-BASED SENSORS

S u m m a r y

Interaction of SnO₂- and In₂O₃-based sensors with the reducing CO and CH₄ gases in a humid atmosphere has been studied. The atmospheric moisture is shown to have a significant influence on the sensor conductivity, as well as on the correlation between the sensor sensitivity and catalytic activity. The results obtained are analogous for various oxides and reducing gases. The mechanism of interaction of a reducing gas with the oxide surface in the humid environment is proposed. Using the calculations carried out in the framework of the density functional theory, two different types of hydroxyl radicals on the oxide surface are identified. They differently affect the conductivity and sensitivity of the sensor at its interaction with reducing gases. The proposed model is experimentally confirmed by joint measurements of the sensitivity and catalytic activity of studied oxides.