

УДК. 546.814-31, 546.78

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ $\text{SnO}_2$ и $\text{WO}_3$

М. Н. Румянцева, М. Н. Булова, Д. А. Чареев, Л. И. Рябова, Б. А. Акимов,  
И. В. Архангельский, А. М. Гаськов

(кафедра неорганической химии; e-mail: roum@inorg.chem.msu.ru)

**Нанокристаллические  $\text{SnO}_2$  и  $\text{WO}_3$  и наноконпозиты с соотношением Sn:W=1:9, 1:1, 9:1 синтезированы соосаждением гелей  $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и криозоль-методом. Фазовый состав и средний размер кристаллитов определены методом рентгеновской дифракции. Для наноконпозитов характерно уменьшение размеров кристаллитов  $\text{SnO}_2$  и  $\text{WO}_3$ . По данным ТГА, количество  $\text{H}_2\text{O}$ , адсорбированной на поверхности, максимально для состава Sn:W = 1:1. Температурные зависимости сопротивления наноконпозитов имеют активационный характер. Особенности вольт-амперных характеристик обсуждаются в рамках модели электрохимического конденсатора.**

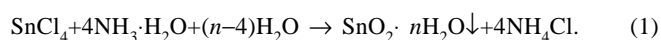
Ультрадисперсные оксиды металлов  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  широко используются для создания газовых сенсоров резистивного типа. Несмотря на значительные преимущества нанокристаллических материалов в величине газовой чувствительности их широкое внедрение ограничено из-за низкой стабильности микроструктуры. Показано [1–3], что усложнение ультрадисперсных систем за счет введения новых фаз и образования неоднородных по структуре и составу так называемых наногетерогенных материалов или наноконпозитов приводит к повышению стабильности

микроструктуры. Уменьшение суммарной величины поверхности контакта кристаллитов для каждой из ультрадисперсных фаз значительно снижает скорость роста зерен. В том случае, если размеры зерен оксидов сравнимы с дебаевской длиной экранирования в данном материале, введение новых фаз может привести к появлению качественно новых свойств. Наноконпозиты на основе пары оксидов металлов  $\text{Me}_1\text{O}-\text{Me}_2\text{O}$ , обладающих полупроводниковым типом проводимости и малой взаимной растворимостью, представляют исключительный интерес для

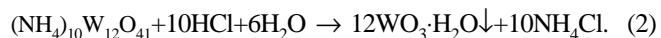
создания новых газочувствительных материалов. В настоящей работе синтезирован ряд нанокompозитов на основе оксидов олова и вольфрама, изучено влияние состава нанокompозита на размер кристаллических зерен SnO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub> в условиях высокотемпературного отжига, исследованы электрофизические свойства: удельное сопротивление и энергия активации электропроводности.

**Экспериментальная часть**

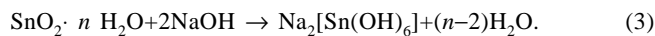
Оксиды олова и вольфрама, а также нанокompозиты с различным соотношением Sn:W синтезированы двумя способами: путем соосаждения гелей α-оловянной и вольфрамовой кислот (серия X) и криозоль-методом с использованием золь соответствующих кислот (серия K). Схема синтеза представлена на рис. 1, обозначения образцов даны в табл. 1. Образцы диоксида олова получены гидролизом SnCl<sub>4</sub> водным раствором аммиака [4, 5]



Образцы оксида вольфрама получены гидролизом (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub> водным раствором HCl [6]



Соосаждение гелей указанных кислот проведено из раствора, содержащего (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub> и станнат натрия Na<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>6</sub>], полученный растворением свежесоосажденной α-оловянной кислоты в 1 М NaOH при кипячении



Растворы паравольфрамата аммония и станната натрия смешивали для получения смесей с соотношением Sn:W = 1:9; 1:1; 9:1. Растворы подкисляли до полного выпадения осадка. Далее осадки были отделены центрифугированием и тщательно отмыты от хлорид-ионов дистиллированной водой. Полученные порошки сушили при температуре 80° в течение суток.

Коллоидные растворы золь α-оловянной и вольфрамовой кислот получены в условиях катионитной обработки растворов Na<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>6</sub>] и (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub> [7].

Ионный обмен проводили путем многократной обработки исходных растворов небольшими (~1 г) порциями ионообменной смолы (катионита КУ-2 в H<sup>+</sup>-форме). Продолжительность одного цикла обработки составляла 5–7 мин, после чего раствор выдерживали в течение 15 мин для установления гидролитического равновесия.

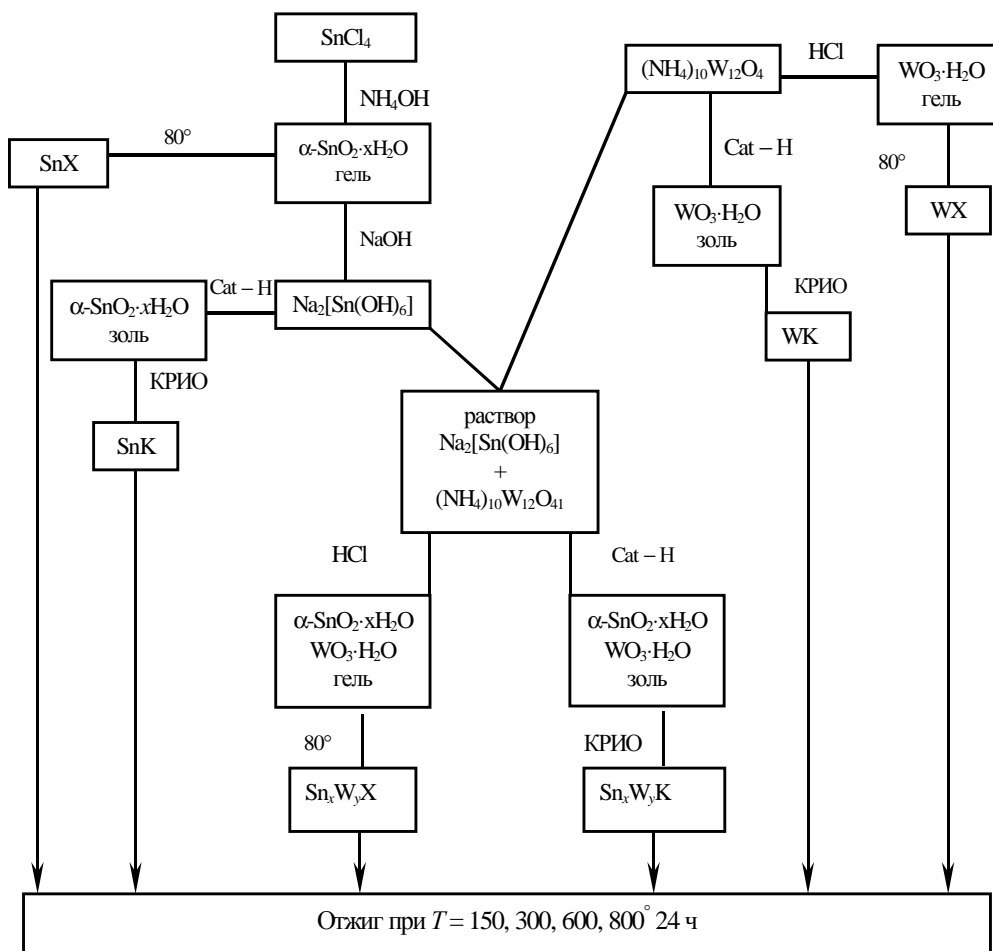


Рис. 1. Схема синтеза нанокompозитов

Т а б л и ц а 1

## Описание нанокompозитов

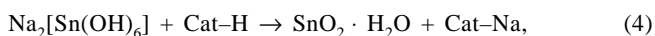
Состав Sn:W	Способ получения	Серия	Обозначение
1:0	Соосаждение гелей	X	SnX
9:1			Sn <sub>9</sub> W <sub>1</sub> X
1:1			Sn <sub>1</sub> W <sub>1</sub> X
1:9			Sn <sub>1</sub> W <sub>9</sub> X
0:1			WX
1:0	Криозоль	K	SnK
9:1			Sn <sub>9</sub> W <sub>1</sub> K
1:1			Sn <sub>1</sub> W <sub>1</sub> K
1:9			Sn <sub>1</sub> W <sub>9</sub> K
0:1			WK

Т а б л и ц а 2

## Фазовый состав нанокompозитов

Состав	Температура, °C				
	80	150	300	600	800
W	WO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	WO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	WO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>
Sn <sub>1</sub> W <sub>9</sub>	WO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	WO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	WO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>
Sn <sub>1</sub> W <sub>1</sub>	аморф.	аморф.	SnO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> +SnO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> +SnO <sub>2</sub>
Sn <sub>9</sub> W <sub>1</sub>	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>
Sn	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>

Ход ионного обмена контролировали по изменению pH раствора. В результате обмена катионов Na<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> на H<sup>+</sup> по схемам:



где Cat – полимерная основа катионита, были получены устойчивые коллоидные растворы оловянной и вольфрамовой кислот.

Приготовленные коллоидные растворы распыляли в жидкий азот и подвергали сублимационному обезвоживанию в сублиматоре «USIFROID SMH-15» при температуре от –65 до +50° в течение 24–36 ч. В ходе сублимационной сушки остаточное давление в камере не превышало 3 Па. Таким образом были получены рыхлые белые порошки гидратированных оксидов олова и вольфрама. Для исследования термической устойчивости микроструктуры индивидуальные нанокристаллические

оксиды и нанокompозиты подвергали отжигу при температуре 150, 300, 600, 800° в течение 24 ч. После отжига синтезированные образцы имели цвет от белого до желтого с разной интенсивностью в зависимости от состава и температуры отжига.

Фазовый состав и микроструктура порошков изучены методом рентгеновской дифракции на приборе «STOE» с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения. Средние размеры зерен SnO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub> оценены из уширений рефлексов на дифрактограммах по формуле Дебая–Шерера

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta},$$

где  $d$  – средний размер кристаллитов,  $\lambda$  – длина волны использованного излучения ( $\lambda(\text{CuK}_{\alpha}) = 1,54051 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  – ширина пика на половине высоты,  $\theta$  – дифракционный угол,  $k = 0,9$ .

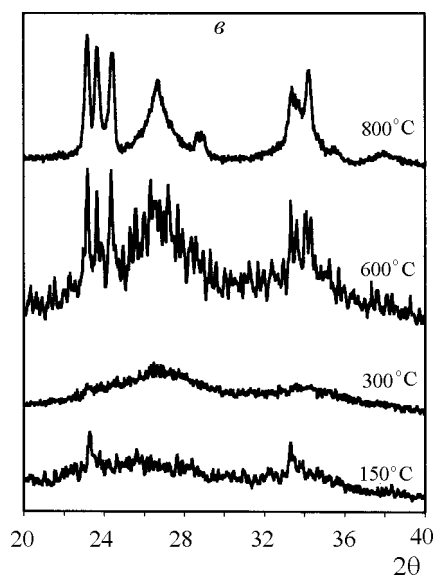
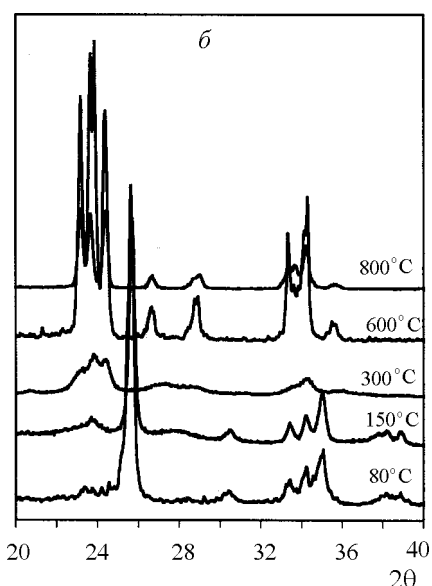
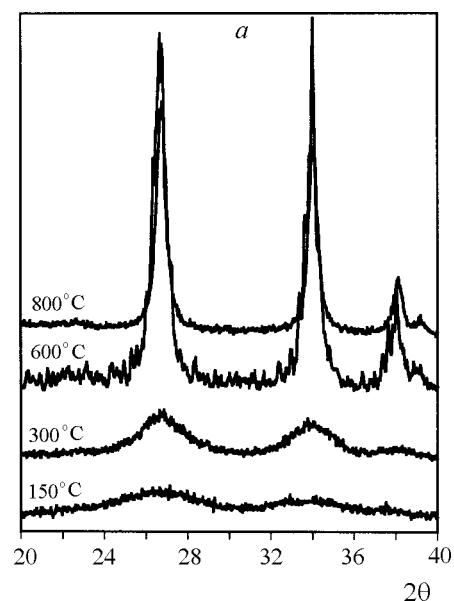
Изменение массы в процессе температурного отжига изучено методом термогравиметрического анализа на приборе TGA-7 (Perkin-Elmer) на воздухе в интервале температур 35–900° со скоростью нагрева 10 град/мин.

Измерения электрофизических свойств проведены на керамических таблетках (диаметр 6 мм, толщина 1,5 мм), полученных путем прессования порошков при давлении  $1,5 \cdot 10^3 \text{ кг}$  с последующим спеканием на воздухе при  $T = 600^\circ$  в течение 24 ч. Методом термического испарения в вакууме на поверхность образцов наносили золотые контактные площадки, расстояние между которыми составляло 2 мм. Сопротивление образцов при  $T = 300 \text{ K}$  определено на постоянном токе в режиме стабилизированного напряжения  $U = 0,5 \text{ В}$  в атмосфере сухого гелия. Проводимость нанокompозитов в температурном диапазоне 200–300 K исследовали в статических электрических полях  $U$  до 5 В. Регистрировали изменение тока в цепи, пропорциональное проводимости исследуемых образцов.

## Результаты и их обсуждение

Совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет выделить три группы нанокompозитов в зависимости от их состава. К I группе следует отнести образцы Sn(X, K) и Sn<sub>9</sub>W<sub>1</sub>(X, K), II группу составляют W(X, K) и Sn<sub>1</sub>W<sub>9</sub>(X, K), нанокompозиты Sn<sub>1</sub>W<sub>1</sub>(X, K) образуют III группу (табл. 1).

Фазовый состав образцов серии X и K аналогичен и приведен в табл. 2. По данным рентгеновской дифракции в синтезированных образцах в зависимости от состава нанокompозита и температуры отжига обнаружены следующие фазы: SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O и WO<sub>3</sub>. Фазы тройных соединений не обнаружены. Дифрактограммы нанокompозитов серии X в зависимости от температуры отжига представлены на рис. 2(а–в). Образцы I группы, отожженные при  $T \geq 150^\circ$  содержат фазу диоксида олова SnO<sub>2</sub> (касситерит), степень кристалличности которого увеличивается с ростом температуры (рис. 2, а). Для образцов II группы (рис. 2, б) увеличение температуры отжига приводит к изменению фазового состава: при температурах отжига 80 и 150° в соответствующих нанокompозитах присутствует



фаза  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , в то время как при  $T \geq 300^\circ$  происходит ее разрушение с образованием оксида вольфрама  $\text{WO}_3$ . В дифрактограммах образцов III группы присутствуют рефлексы как  $\text{SnO}_2$ , так и  $\text{WO}_3$ , однако точная интерпретация спектра, а также расчет параметров пиков затруднены из-за суперпозиции пиков триплета  $\text{WO}_3$  ( $2\theta = 26,49; 26,62; 26,84$ ) и пика  $\text{SnO}_2$  ( $2\theta = 26,61$ ), а также группы линий  $\text{WO}_3$  ( $2\theta = 33,00; 33,58; 33,92; 34,11; 34,49$ ) и пика  $\text{SnO}_2$  ( $2\theta = 33,89$ ) (рис. 2, в). Необходимо отметить, что для образцов этой группы практически не наблюдается кристаллизации вольфрамовой кислоты (в отличие от наноконкомпозитов II группы), при температурах  $T \leq 600^\circ$  характерна более низкая степень кристаллизации индивидуальных оксидов, входящих в состав наноконкомпозита. Семейство спектров рентгеновской дифракции образцов серии X, отожженных при  $600^\circ$ , представлено на рис. 3.

С ростом температуры отжига наблюдается увеличение размеров кристаллических зерен  $\text{SnO}_2$  и  $\text{WO}_3$  в наноконкомпозитах серии X (рис. 4, а) и серии К (рис. 4, б). Размер кристаллитов  $\text{WO}_3$  составляет 10–50 нм, что значительно превышает размер кристаллитов  $\text{SnO}_2$  при аналогичных температурах (2–15 нм). Необходимо отметить, что введение второго компонента приводит к уменьшению скорости роста кристаллитов как  $\text{SnO}_2$ , так и  $\text{WO}_3$  с увеличением температуры.

Данные термогравиметрического анализа хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа. На рис. 5 приведены кривые потери массы для наноконкомпозитов серии X в интегральном TG (рис. 5, а) и дифференциальном DTG виде (рис. 5, б). TG-кривые образцов I группы  $\text{SnX}$  и  $\text{Sn}_9\text{W}_1\text{X}$  могут быть разделены на два температурных интервала:  $35\text{--}175^\circ$  и  $175\text{--}800^\circ$ . Первый участок характеризуется выраженным пиком на DTG-кривых с экстремумом при  $90^\circ$  и может быть отнесен к удалению воды, адсорбированной на поверхности образцов. Высокотемпературный участок не имеет соответствующего экстремума на DTG-кривых. Потеря массы в этом

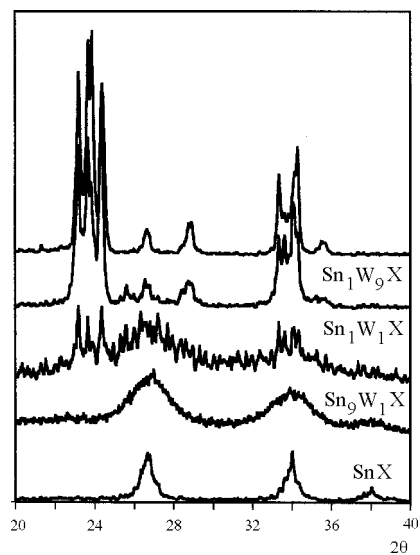
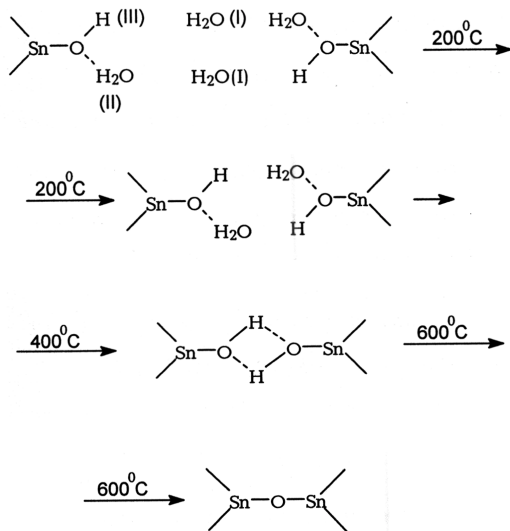


Рис. 2. Дифрактограммы образцов SnX (а), WX (б) и Sn<sub>1</sub>W<sub>1</sub>X (в) после отжига при различных температурах

Рис. 3. Дифрактограммы образцов серии X после отжига при  $600^\circ$

интервале температур может быть обусловлена постепенным удалением воды при переходе  $\alpha$ -оловянной кислоты из олово-оловянной в оксоловую форму по схеме [8]:



Таким образом, следует заключить, что вплоть до температуры  $\sim 800^\circ$  диоксид олова находится в частично гидратированном виде. TG-кривые образцов II группы WX и Sn<sub>1</sub>W<sub>9</sub>X также характеризуются двумя участками потери массы. Низкотемпературный (35–150°) участок с DTG-экстремумом при 50° следует отнести к десорбции молекул воды, слабо связанных с поверхностью нанокомпозита силами физической адсорбции. Второй DTG-экстремум при 250° отвечает переходу вольфрамовой кислоты в оксид вольфрама. Потеря массы в этом температурном интервале для WX составляет 6,75%, что соответствует удалению 0,96 моль H<sub>2</sub>O на 1 моль WO<sub>3</sub>. На DTG-кривой образца Sn<sub>1</sub>W<sub>1</sub>X (III группа) не наблюдается экстремума на высокотемпературном участке. Это согласуется с данными рентгеновской дифракции, указывающими на отсутствие выраженной кристаллизации вольфрамовой кислоты. Низкотемпературный участок характеризуется выраженным экстремумом, причем изменение массы в этом случае значительно превышает величины, наблюдающиеся для образцов I и II групп. Полученные данные позволили оценить количество H<sub>2</sub>O (моль), адсорбированной на поверхности 1 моля соответствующего нанокомпозита (рис. 6). Нелинейный характер представленной зависимости может быть связан с уменьшением размеров зерен и, вероятно, с увеличением удельной поверхности в нанокомпозитах по сравнению с индивидуальными нанокристаллическими оксидами.

Электрофизические свойства нанокомпозитов существенно отличаются от свойств гомогенных нанокристаллических систем. Для всех исследованных образцов, кроме WK, вольтамперные характеристики (ВАХ) практически во всем интервале приложенных полей были неомичны, а в определенном диапазоне  $U$  наблюдались неустойчивости тока. На рис. 7 показаны основные и достаточно типичные для всех исследованных образцов особенности изменения тока  $I$  при приложении потенциала на примере

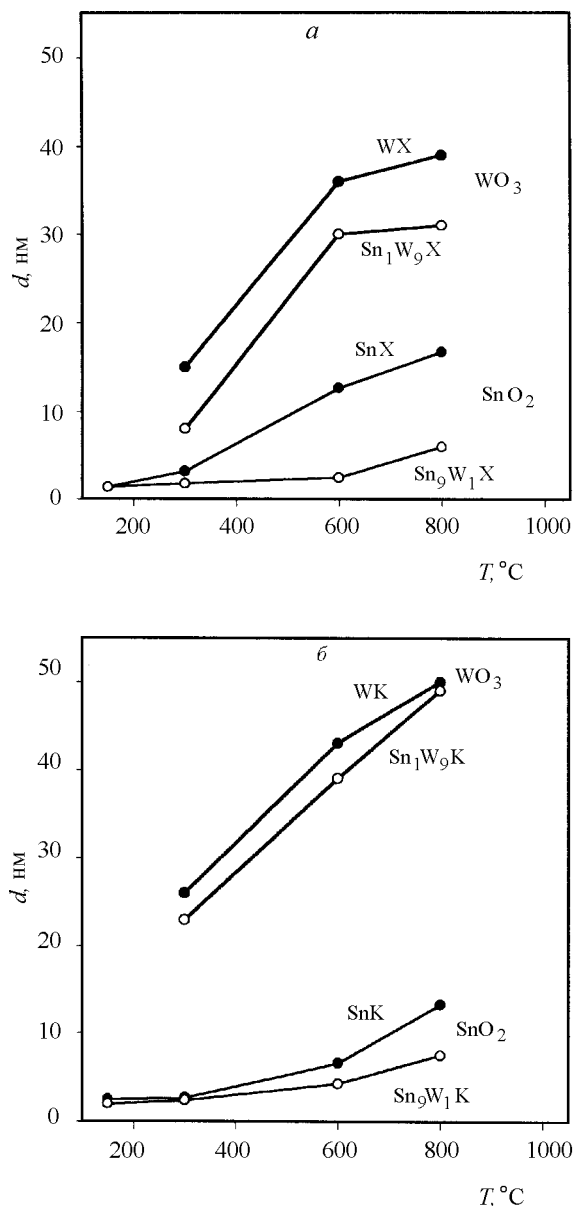


Рис. 4. Изменение размеров кристаллитов фаз SnO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub> в образцах серии X (а) и серии К (б) в зависимости от температуры отжига

нанокомпозита Sn<sub>1</sub>W<sub>1</sub>X. Стрелками показана последовательность ввода–вывода напряжения. В области слабых полей,  $U < 1$  В, ток неустойчив, постоянно уменьшается во времени вплоть до значений, измерение которых ограничивается чувствительностью прибора ( $10^{-3}$  мкА). На рис. 7 значения тока в этой области показаны как условные данные, полученные в режиме плавной развертки  $U$ . При напряжениях свыше 3 В ток стабилизируется, а ВАХ становится практически линейной. При  $U = 5$  В образец выдерживается в течение 5 мин, при этом ток остается постоянным, затем поле плавно выводится. При  $U \leq 3$  В на ВАХ появляется гистерезис, при  $U = 1,4$  В  $I$  обращается в нуль и при дальнейшем уменьшении  $U$  меняет знак. Значение тока неустойчиво, появляется тенденция к уменьшению  $I$  во времени. При стабилизированном  $U = 0,5$  В образец снова выдерживается в течение 5 мин,  $I$  релаксирует (значение  $I(t = 5$  мин) на рисунке показано ромбиком). При смене полярности напряжения весь цикл

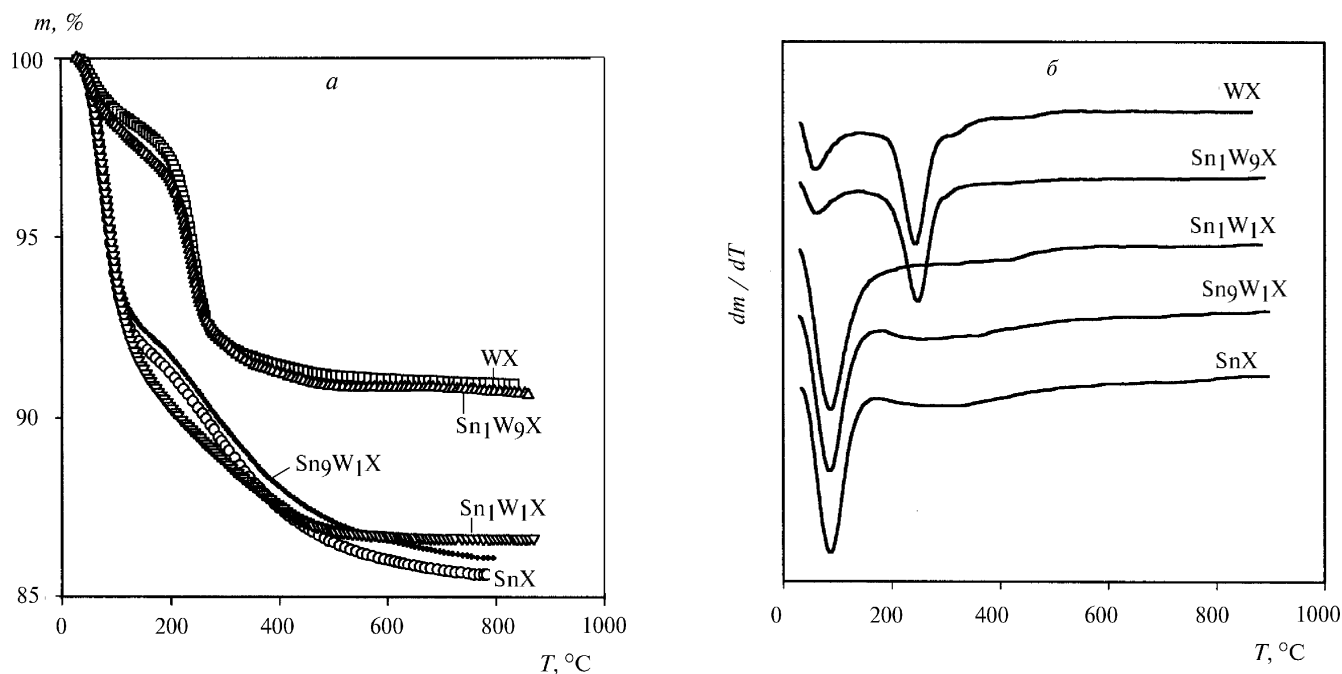


Рис. 5. Кривые потери массы образцов в интегральном (а) и дифференциальном (б) виде

точно воспроизводится. Подобное поведение ВАХ характерно для систем, представляющих собой электрохимический конденсатор. Эффект накопления заряда на обкладках конденсатора можно ассоциировать с наличием ионной компоненты в проводимости, появление которой связано как с присутствием диссоциированной на ионы воды, так и примесных ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , наличие которых обусловлено методиками синтеза. Подобное свойство исследованных наноконкомпозитов представляет самостоятельный интерес, так как напряжение, соответствующее смене знака электрического тока, оказывается достаточно высоким.

Для сравнения проводимости образцов разного состава был осуществлен цикл измерений, проведенный в строго идентичных условиях. К контактам образца прикладывалось поле  $U = 0,5 \text{ В}$ , регистрировалось два значения тока: сразу после подачи потенциала и через 5 мин. Измерения проводились в атмосфере осушенного гелия, перед измерениями большие поля к образцам не прикладывались. Величины сопротивления  $R$ , рассчитанные из полученных данных, представлены на рис. 8. Сплошными линиями соединены точки, соответствующие значению тока, измеренному сразу после подачи импульса поля. Пунктир соединяет соответствующие значения, полученные через 5 мин. Следует отметить, что электронной компоненте проводимости в большей степени соответствуют данные, полученные непосредственно после приложения поля. С течением времени процесс разделения ионов, сопровождающийся накоплением заряда на электродах (зарядка электрохимического конденсатора), компенсирует внешний потенциал. Безусловно, приведенные на рис. 8 сопротивления  $R$  можно считать лишь некими эффективными значениями, но поскольку неопределенность в измерениях существенно меньше амплитуды изменения  $R$  для разных образцов, можно говорить о тенденции в

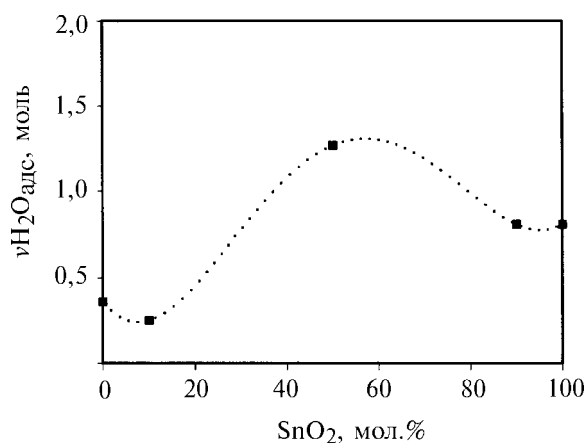


Рис. 6. Рассчитанное количество адсорбированной  $\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от состава наноконкомпозита

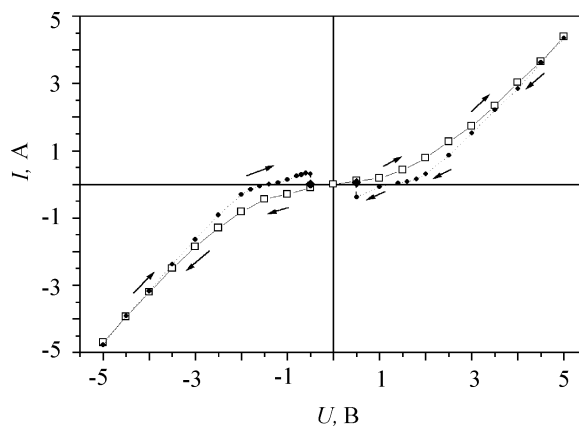


Рис. 7. Вольтамперная характеристика наноконкомпозита  $\text{Sn}_1\text{W}_1\text{X}$

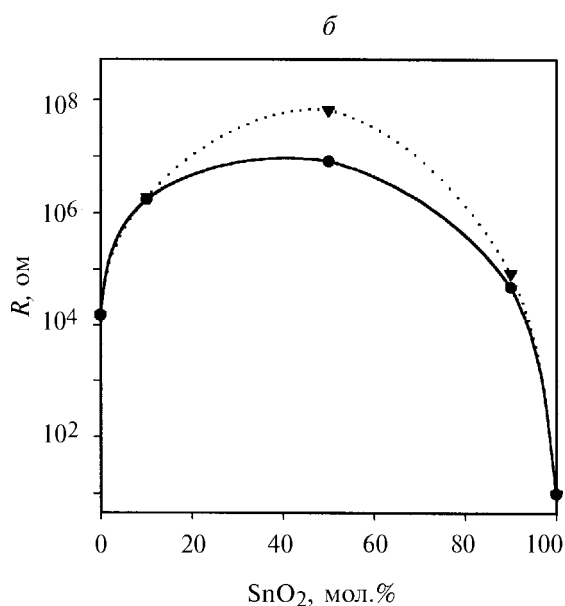
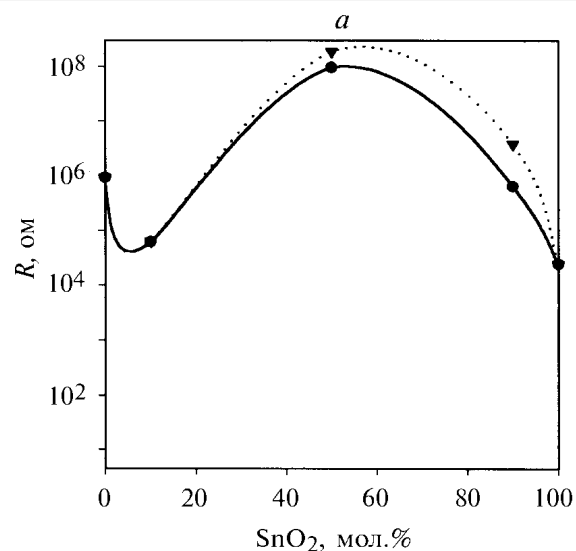


Рис. 8. Величины сопротивления  $R$  нанокompозитов серии  $K$  (а) и серии  $X$  (б). Сплошными линиями соединены точки, соответствующие значению тока, измеренному сразу после подачи импульса

изменении проводимости в зависимости от состава нанокompозита. Максимальным накоплением заряда характеризуются нанокompозиты III группы  $\text{Sn}_1\text{W}_1\text{X}$  и  $\text{Sn}_1\text{W}_1\text{K}$ . По-видимому, это связано с их способностью к адсорбции большего количества воды (рис. 6), которая подвергается электролизу при приложении потенциала.

Измерения температурных зависимостей  $R(T)$  проводились при  $U = 1$  В в атмосфере осушенного гелия. На рис. 9 показаны зависимости, снятые при охлаждении и последующем отогреве образцов II группы. К сожалению, провести подобный цикл измерений для всех исследованных нанокompозитов не удалось из-за высоких значений сопротивления и, главным образом, из-за больших амплитуд неустойчивости тока. Следует учитывать, что представленные на рис. 9 данные получены в условиях наличия внутреннего поля электрохимического конденсатора  $U_{\text{эф}}$ . Абсолютные значения  $R$ , рассчитанные без учета  $U_{\text{эф}}$ ,

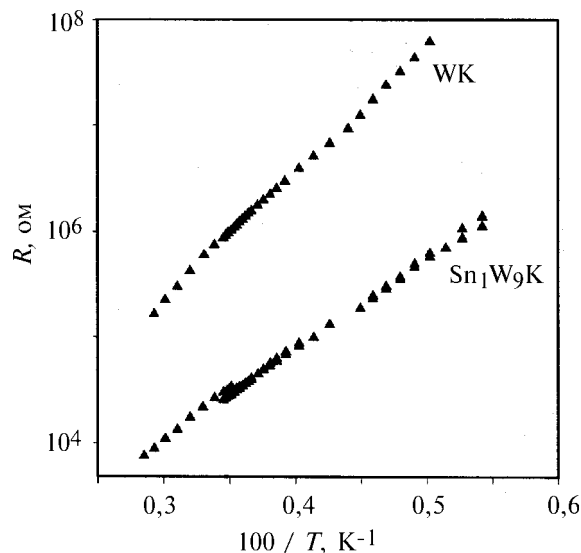


Рис. 9. Температурные зависимости сопротивления нанокompозитов при  $U = 1$  В

дают лишь некое эффективное значение сопротивления. В этом случае температурные зависимости  $R$  можно соотнести с электронной компонентой проводимости лишь в случае, когда  $U_{\text{эф}}$  существенно не изменяется в процессе измерений. Удовлетворительное совпадение кривых, полученных в условиях охлаждения и последующего нагрева образцов, можно расценить как косвенное подтверждение стабилизации величины  $U_{\text{эф}}$ . Зависимости  $\log R - 1/T$  имеют активационный характер. Энергии активации  $E_a$ , рассчитанные из соотношения  $R \approx \exp(E_a/kT)$ , представлены в табл. 3. Активационный характер проводимости свидетельствует о барьерном механизме, причем высота барьера  $E_a$  тем больше, чем выше сопротивление нанокompозита. Изменение сопротивления в зависимости от состава нанокompозита коррелирует с характером изменения размера зерна преобладающего по концентрации оксида. Согласно данным [9], для нанокристаллических пленок  $\text{SnO}_2$  изменение размера зерна в пределах от 10 до 6 нм сопровождается ростом  $R$  от  $2 \cdot 10^4$  до  $6 \cdot 10^4$  Ом, причем с понижением температуры эта разница увеличивается ( $8 \cdot 10^4$  и  $3 \cdot 10^6$  Ом соответственно при  $T = 77$  К).

Полученные экспериментальные результаты подтверждают идею о возможности получения стабильной микроструктуры в наногетерогенных системах. Рост размера зерен с температурой как  $\text{WO}_3$ , так и  $\text{SnO}_2$  замедляется с добавлением в нанокристаллическую систему второго компонента. Обнаружено, что несмотря на аналогичный фазовый состав нанокompозиты, полученные разными методами, различаются по стабильности микроструктуры. Более предпочтительным является метод соосаждения гелей. Нанокompозиты на основе диоксида олова, полученные этим методом, практически не меняются по своей структуре в процессе отжига в интервале температур  $100\text{--}600^\circ$ , представляющем практический интерес для газовых сенсоров.

Результаты термического анализа и измерения электрофизических свойств нанокompозитов  $\text{WO}_3\text{--SnO}_2$  хорошо

Т а б л и ц а 3

## Электрофизические свойства нанокompозитов.

Состав	Серия К			Серия Х		
	$R_{300}(t=0), \Omega$	$R_{300}(t=5 \text{ мин}), \Omega$	$E_a, \text{эВ}$	$R_{300}(t=0), \Omega$	$R_{300}(t=5 \text{ мин}), \Omega$	$E_a, \text{эВ}$
W	$9,1 \cdot 10^5$	$9,1 \cdot 10^5$	0,23	$1,5 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	0,12-0,14
Sn <sub>1</sub> W <sub>9</sub>	$6,2 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^4$	0,17	$1,75 \cdot 10^6$	$1,92 \cdot 10^6$	0,15-0,18
Sn <sub>1</sub> W <sub>1</sub>	$9,7 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^8$		$8,3 \cdot 10^6$	$6,7 \cdot 10^7$	
Sn <sub>9</sub> W <sub>1</sub>	$6,3 \cdot 10^5$	$3,8 \cdot 10^6$		$4,8 \cdot 10^4$	$8,7 \cdot 10^4$	
Sn	–	–	–	10	10	0,035

коррелируют с изменением размера зерен в системе. Наибольшая концентрация адсорбированной воды и наибольшая чувствительность системы к адсорбированным молекулам соответствует нанокompозиту с наименьшим размером зерен.

Нанокompозит WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> представляет интерес для создания газовых сенсоров резистивного типа, причем наибольшую чувствительность и стабильность микроструктуры следует ожидать для системы, близкой по составу к Sn:W = 1:1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 01-03-32728

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gleiter H. // Acta Mater. 2000. **48**. P. 1.
2. Martinelli G., Carotta M.C., Traversa E., Ghiotti G. // Mat.Res.Soc.Bull. 1999. **24**. P.30.
3. Yitai Q., Yuan H., Chengyun W. et al. // J. Nanostructured Mater. 1992. **1**. P.347.
4. Son Y. M., Kwou H. B., Roberts E. W. // J.Electrochem.Soc. 1991. **138**. P. 2185.
5. Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. // Sensors and Actuators B. 1991. **3**. P. 147.
6. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М., 1975.
7. Kudryavtseva S.M., Vertegel A.A., Kalinin S.V. et al. // J. Mater. Chem. 1997. **7**. P.2269.
8. Бурмистров В.А. Гидратированные оксиды IV и V групп. М., 1986.
9. Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Ryabova L.I. et al. // Mater. Sci. Eng. B. 1996. **41**. P. 333.

Поступила в редакцию 12.07.01